



*J. Fedders*

**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**

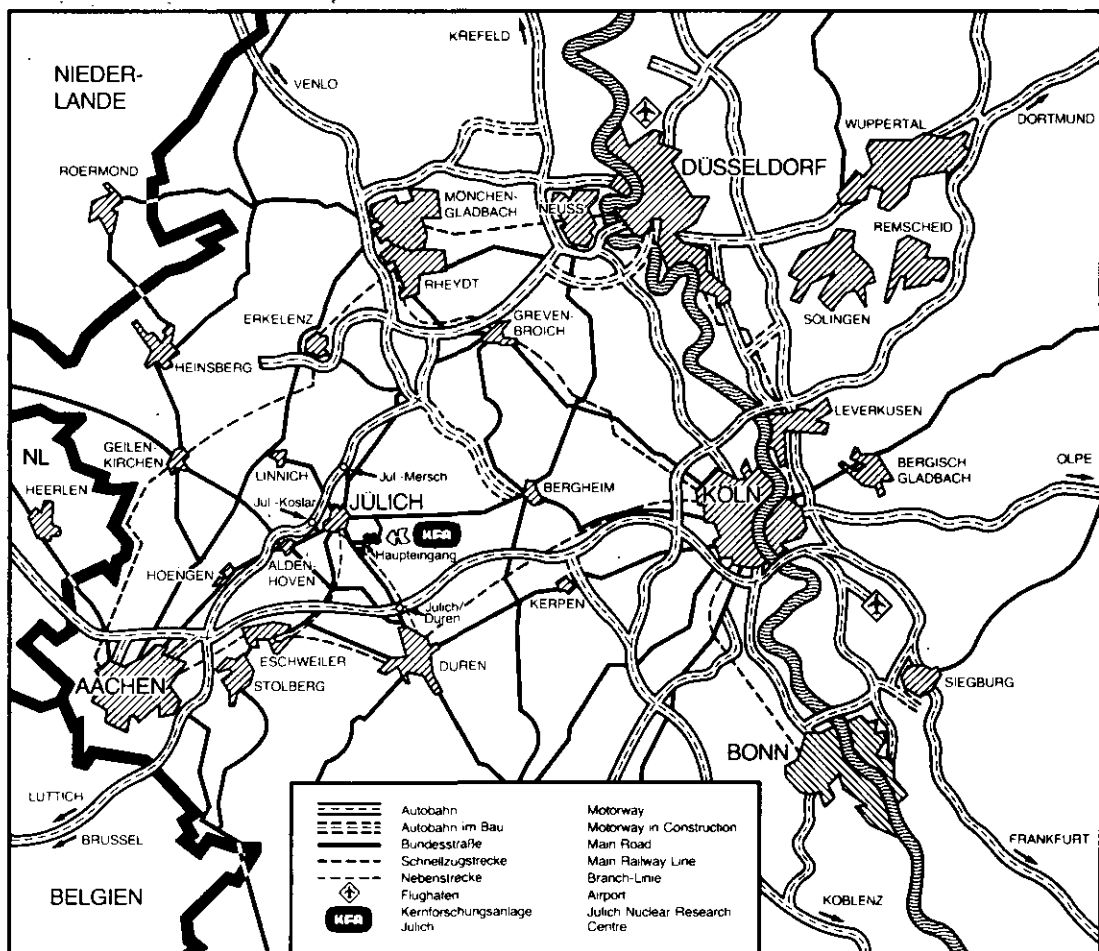
Institut für Reaktorbauelemente

**EVA I  
Versuch zur Kinetik der  
Methan-Dampfreformierung in  
einer Katalysatorschüttung**

von  
H. Fedders  
E. Riensche

**Jül - Spez - 180  
November 1982**

ISSN 0343-7639



Als Manuskript gedruckt

### Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 180

Institut für Reaktorbauelemente Jül - Spez - 180

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)  
Telefon: 02461/610 · Telex: 833 556 kfa d

**EVA I**  
**Versuch zur Kinetik der**  
**Methan-Dampfreformierung in**  
**einer Katalysatorschüttung**

von  
H. Fedders  
E. Riensche

EVA I-RESULTS ON THE KINETIC  
OF METHANE STEAM REFORMING  
IN A CATALYST BED

BY

H. FEDDERS  
E. RIENSCHKE

Abstract:

In an EVA I test run with a packed bed of raschig ring catalysts(GIRDLER G-56H) pressure, temperature and flow rate of the process gas were largely varied. Equations have been evaluated for the kinetics of methane and ethane steam reforming. Besides Arrhenius term and equilibrium stop the equation for the methane reforming reaction includes a term, which is dependent on the gas velocity and describes the influence of the diffusion barriers on the experimentally observed conversion.

EVA I-VERSUCH ZUR KINETIK DER  
METHAN-DAMPFREFORMIERUNG IN  
EINER KATALYSATORSCHÜTTUNG.

VON

H. FEDDERS  
E. RIENSCHKE

Kurzfassung:

In einem EVA I-Versuch mit einer Katalysatorschüttung aus Raschigringen (GIRDLER G-56H) wurden Prozeßgasdruck, -temperatur und -durchsatz in weiten Parameterbereichen variiert. Für die Kinetik der Dampfreformierung des Methans sowie des ebenfalls im Erdgas enthaltenen Äthans wurden Korrelationsbeziehungen aufgestellt. Neben Arrhenius-Term und Gleichgewichtsbremse enthält die Beziehung für die Methan-Reformierungsreaktion einen von der Strömungsgeschwindigkeit abhängigen Term, der den Einfluß der Transporthemmung auf die experimentell beobachtete Umsetzung beschreibt.

Die Arbeit ist im Rahmen des Zusammenarbeitsvertrages auf dem Gebiet der NUKLEAREN FERNENERGIE zwischen Kernforschungsanlage Jülich GmbH und Rheinische Braunkohlenwerke AG über die Entwicklung von Verfahren auf dem Gebiet des Wärmetransports mittels chemisch gebundener Energie nach dem System Methanreformierung-Methanisierung unter Förderung durch die Bundesrepublik Deutschland entstanden.

Alle Umsätze, auch die katalytischen,  
verlaufen nach den Gesetzen der  
Reaktionskinetik, nur - was man  
nicht erklären kann, das sieht man  
als Katalyse an.

Max Bodenstein 1899

### Vorbemerkung:

Dieser Ausspruch stammt von Max Bodenstein aus dem Jahre 1899. Seither sind viele Arbeiten zur Kinetik mannigfacher katalytischer Prozesse durchgeführt und entsprechende Modellvorstellungen entwickelt worden. Dabei orientierte man sich im Grunde an den Bruttoreaktionen (Edukt  $\longrightarrow$  Produkt) und den physikalisch meßbaren Größen wie Durchsatz, Temperatur, Druck, Molenbruch, Porosität und innere Oberfläche des Katalysatorträgers. Als Maß für die Güte eines katalytischen Prozesses dient der Umsatz der Reaktanden und der "Approach", d.h. der Abstand des erreichten von der thermodynamisch möglichen Produktgas-Zusammensetzung.

Auch mit neuesten Methoden ist es noch nicht gelungen, die Katalyse selbst, d.h. die aktivierten Zwischenzustände des Katalysators und der Reaktanden zu ermitteln. Daher kann die Beschreibung der Katalyse sich zur Zeit nur auf eine phänomenologische Betrachtungsweise beschränken. Im vorliegenden Fall wurde eine die wichtigsten Einflußparameter der Methanreformierung berücksichtigende Kinetik-Beziehung an Hand experimentell abgesicherter Daten entwickelt. Im Hinblick auf die praktische Verwendbarkeit für Simulations- und Auslegungsrechnungen erscheint eine solche Vorgehensweise jedoch völlig ausreichend.



## INHALTSVERZEICHNIS

## Seite:

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Versuchsanordnung und Meßinstrumentierung	4
3.	Versuchsprogramm	8
4.	Überprüfung der Meßdaten	23
4.1	Unmittelbar erkennbare Ausfälle	23
4.2	Kontrolle auf nicht tolerierbare Meßfehler	23
4.2.1	Globale Kontrolle mittels Wärmebilanzen	23
4.2.2	Kontrolle des Durchsatzes mittels Atom- bilanzen	24
4.2.3	Kontrolle der Gasanalysen	27
4.2.3.1	Ermittlung der $H_2O$ -Molenbrüche sowohl über C : O- als auch H : O - Bilanz	27
4.2.3.2	Bilanzen der Molenstromänderungen	29
5.	Meßergebnisse	33
5.1	Temperaturprofile	33
5.2	Druckprofile	33
5.3	Molenströme	36
5.3.1	Äthan-Umsatz	36
5.3.2	Methan-Umsatz und Abstand zum Gleichgewicht	36
6.	Versuchsauswertung	48
6.1	Kinetik der Äthan-Reformierung	48
6.2	Kinetik der Methan-Reformierung	50
6.3	Homogene Wassergas-Reaktion	59
7.	Zusammenfassung	59
8.	Literaturverzeichnis	61
	<u>Anhang:</u> Temperatur- und Wärmestromdichteprofile	64

## 1. Einleitung und Problemstellung

In der EVA I wird die Dampfreformierung mit Erdgas als Einsatzgas durchgeführt. Erdgas enthält im wesentlichen Methan, darüber hinaus aber auch höhere Kohlenwasserstoffe, vor allem Athan (s. Tab. 1). Rechnungen mit dem Reformer-Simulationsprogramm DSR haben gezeigt, daß der Prozeß mit den vereinfachenden Modellannahmen

- ✓ - spontaner Abbau der höheren Kohlenwasserstoffe und
- ✓ - Fortschritt der Methan-Reformierungsreaktion bis zum Gleichgewicht

insbesondere auf den ersten Metern der Reaktionszone nicht befriedigend beschrieben werden kann. Aus diesem Grunde ist die Verfügbarkeit abgesicherter Beziehungen, die den Stoffumsatz beschreiben, von großer Bedeutung.

Bei der Aufstellung geeigneter Beziehungen treten jedoch erhebliche Schwierigkeiten auf. Der nach außen nur makroskopisch in Erscheinung tretende Reaktionsprozeß, der als solcher in Formeln erfaßt werden soll, ist äußerst komplex. Er setzt sich zusammen aus Transportvorgängen, Ad- und Desorption sowie den eigentlichen katalytischen Reaktionen am Katalysatorkorn. Abbildung 1, die einer Arbeit von HOFMANN /1/ entnommen ist, veranschaulicht die Situation. Nach GRÖNBEIN /2/ läßt sich allgemein eine heterogene Reaktion an einem Katalysator in mindestens sieben Einzelschritte zerlegen:

- ✓1. Molekularer Transport der Komponenten vom Strömungskontinuum an die Katalysator-Oberfläche,
- ✓2. Diffusion der Reaktionspartner von der Oberfläche in die Poren des Katalysators,
- ✓3. Chemisorption mindestens eines Reaktionspartners an der Poren-Oberfläche,
- ✓4. Reaktion der chemisorbierten Teilchen miteinander oder Reaktion eines chemisorbierten Reaktanden mit einem anderen aus der Gasphase,
- ✓5. Desorption des Reaktionsproduktes,

$$1 \text{ kWh} \stackrel{\Delta}{=} 3,6 \text{ MJ}$$

Tabelle 1:     Typische Erdgasspezifikation für EVA I-Experimente  
(Februar 1982)

Allgemeine Kenndaten

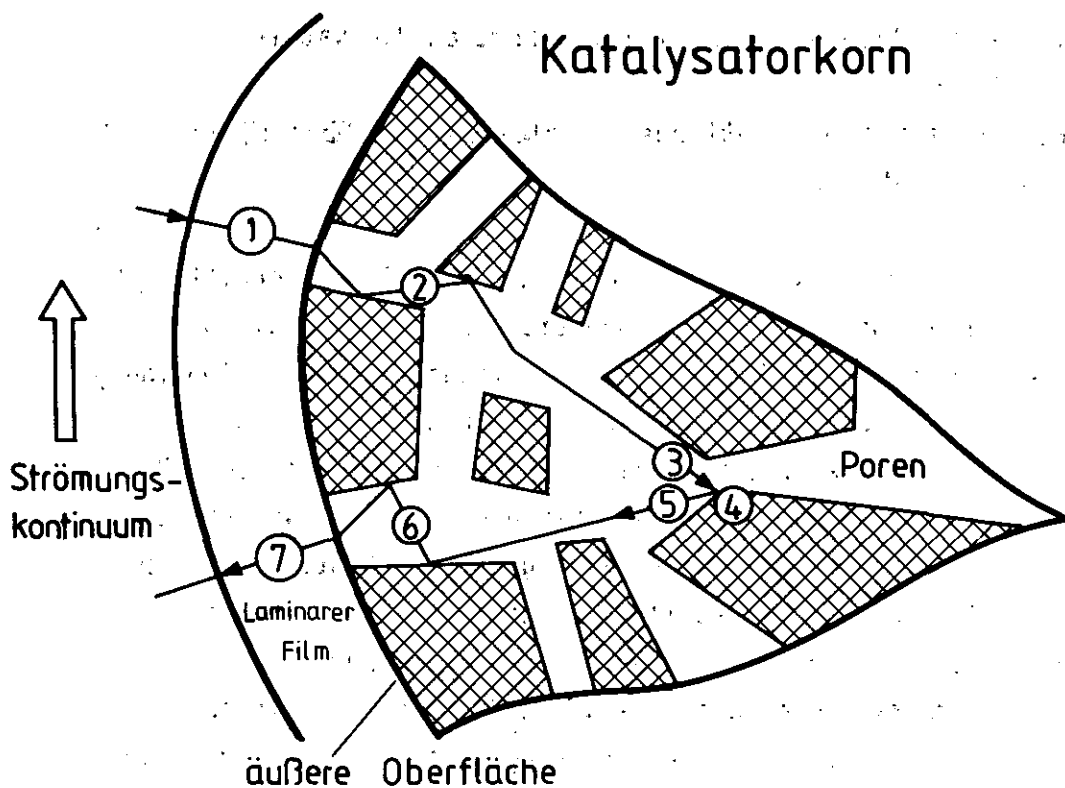
Brennwert (Abrechnungs- kalorimeter)	$H_{o,n}$	$\text{kW h/m}^3$	10,146	$\frac{178}{\text{m}^3}$ 36,53 8726 $\frac{\text{kcal}}{\text{m}^3}$
Heizwert (berechnet)	$H_{u,n}$	$\text{kW h/m}^3$	9,161	
Relative Dichte	$d$		0,644	
Wobbe-Index	$W_{o,n}$	$\text{kW h/m}^3$	12,65	

Zusammensetzung

Kohlendioxid	$\text{CO}_2$	Vol.-%	1,15
Stickstoff	$\text{N}_2$	"	11,82
Methan	$\text{CH}_4$	"	82,4
Ethan	$\text{C}_2\text{H}_6$	"	3,60
Propan	$\text{C}_3\text{H}_8$	"	0,71
Butane	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	"	0,234
Pentane	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	"	0,057
Hexane und höhere KW	$\text{C}_6^+$	"	0,029

Reinheitsgrad

Schwefelwasserstoff	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{mg/m}^3$ ( $\approx \text{ppm}$ )	< 0,01
Merkaptan-Schwefel	RSH-S	"	< 0,01
Kohlenoxidsulfid-S	$\text{COS-S}$	"	< 0,02
Gesamt-Schwefel	S	"	1,1
Wasser	$\text{H}_2\text{O}$	"	< 30



- |   |                                       |              |
|---|---------------------------------------|--------------|
| 1 | molek. Transport<br>externe Diffusion | } Reaktanden |
| 2 | Porendiffusion                        |              |
| 3 | Adsorption                            |              |
| 4 | <b>Oberflächenreaktion</b>            |              |
| 5 | Desorption                            | } Produkte   |
| 6 | Porendiffusion                        |              |
| 7 | externe Diffusion<br>molek. Transport |              |

Abb.1: Teilschritte heterogen-katalytischer Oberflächenreaktionen (nach Hofmann /1/)

- ✓ 6. Diffusion des Reaktionsproduktes aus der Pore an die Katalysator-Oberfläche,
- ✓ 7. Molekularer Transport des Reaktionsproduktes von der Oberfläche in das Strömungskontinuum.

Die eigentliche Reaktion verläuft wiederum in mehreren Einzelschritten. Es sind verschieden ablaufende Reaktionsmechanismen denkbar /3/. Bis heute ist jedoch nicht eindeutig geklärt, welcher der maßgebliche ist. Abbildung 2 veranschaulicht einen der möglichen Reaktionsmechanismen. Hierbei treten an den aktiven Nickel-Zentren die radikalischen Zwischenstufen  $ZCH_2$ ,  $ZCO$  und  $ZO$  auf. Der Reaktionsablauf über die einzelnen 5 Reaktionsschritte wird durch die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_1'$  bis  $k_5$ ,  $k_5'$  bestimmt /4/. Dies sind Vorstellungen, wie sie auch bei einer HOUGEN-WATSON-Analyse /5/ zugrunde liegen. Hierbei ist aber auch zu beachten, daß sich die Voraussetzung, die Konstanten der Teilschritte seien wirklich konstant, d.h. unabhängig von der Belegung der Oberfläche, fragwürdig ist. Die Oberfläche technischer Katalysatoren ist nämlich nicht energetisch homogen, wofür z.B. verschiedene Kristalloberflächen oder Fehlstellen verantwortlich sein können. Hinzu kommt die induzierte Heterogenität, verursacht durch Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Spezies oder zwischen Adsorbat und Feststoff.

Alle diese Vorgänge sind katalysatorspezifisch. Hinzu kommt, daß ein bestimmter Katalysator auch Veränderungen über der Zeit erfahren kann.

Angesichts dieser Komplexheit des Reaktionsgeschehens erscheint es unmöglich, alle Einzelphänomene physikalisch und chemisch formelmäßig richtig zu beschreiben. Man muß sich deshalb mit Korrelationsbeziehungen begnügen. Ziel des EVA I-Versuchs und der Versuchsauswertung war es somit, solche naturgemäß nicht allgemeingültigen Kinetikbeziehungen aufzustellen, die möglichst weite Parameterbereiche abdecken.

## 2. Versuchsanordnung und Meßinstrumentierung

Abbildung 4 zeigt ein Verfahrensfließbild der Anlage EVA I mit dem im Druckbehälter D-1 eingebauten Spaltrohr. Die Anbringung des Spaltrohres im Druckbehälter ist in Abbildung 5 dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung der EVA I-Anlage wird in /12/, /13/ gegeben.

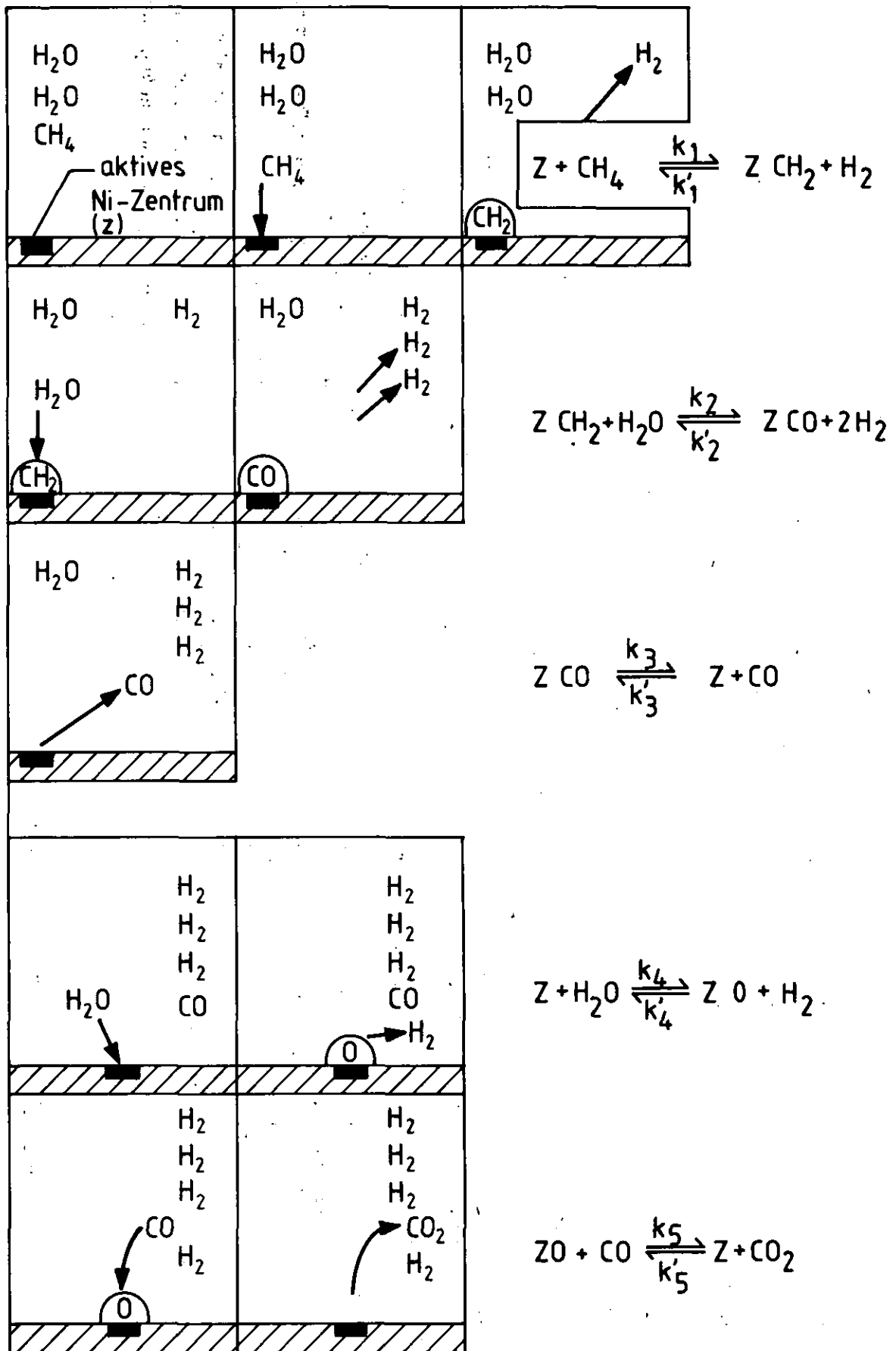
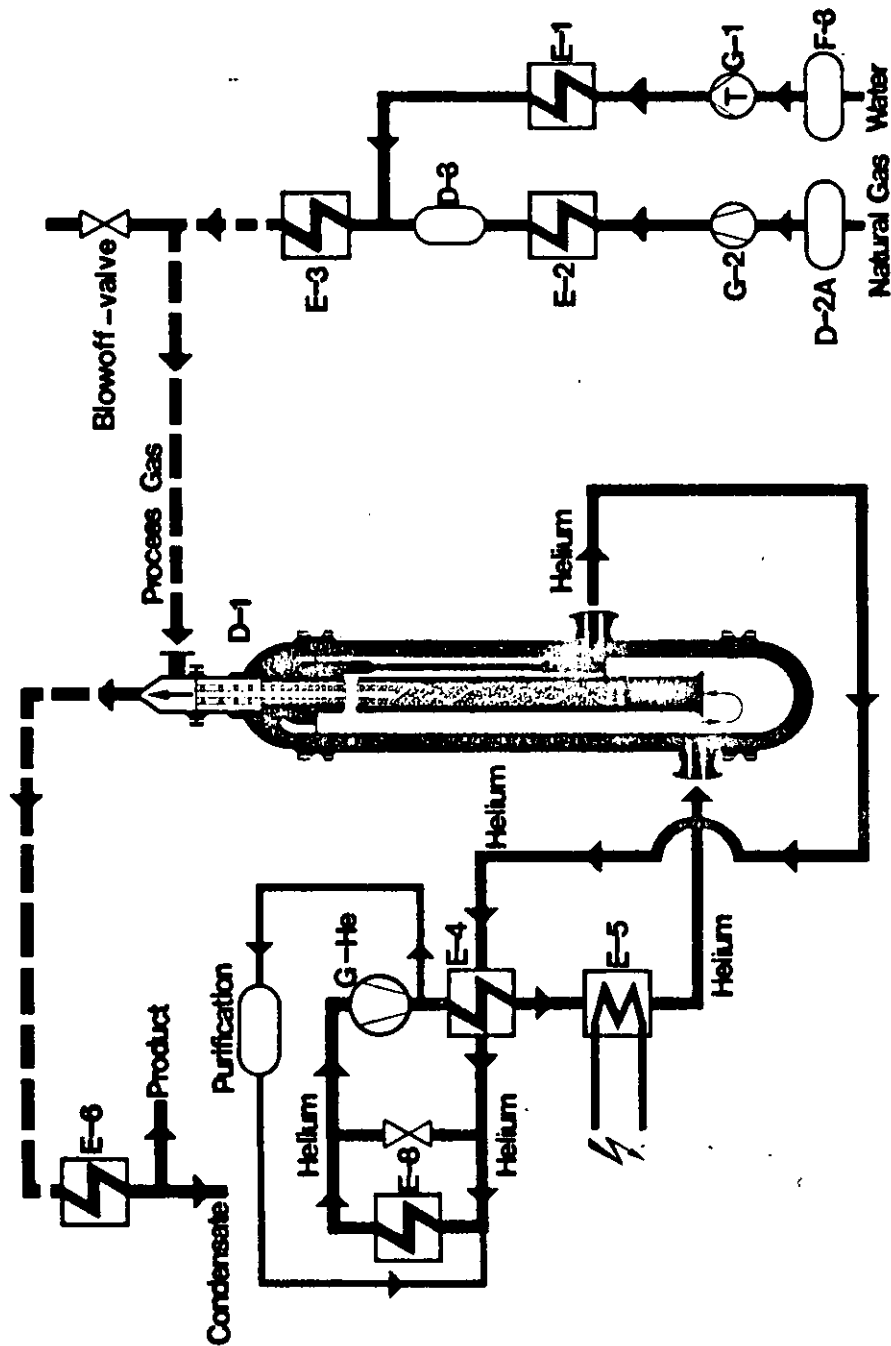


Abb.2: Reaktionsmechanismus mit primärer  $CH_2$ -Radikalbildung (nach Temkin /3/)



- D-1 Steam Reformer
- E-1 Steam Generator
- E-2 Preheater
- E-3 Heater
- E-6 Cooler/Separator
- E-4 Heat Exchanger
- E-5 Electrical Heater
- E-8 Heat Exchanger
- G-He Blower
- D-2A Gas-Purification
- G-1 Feedpump
- G-2 Compressor
- F-3 Water Purification/Deionization

Anmerkung:

Anstatt einer geraden ist hier eine gewendelte innere Rückführung mit nachfolgendem internen Rekuperator eingezeichnet.

Abb. 4: FLOW SHEET OF THE PILOT PLANT EVA I

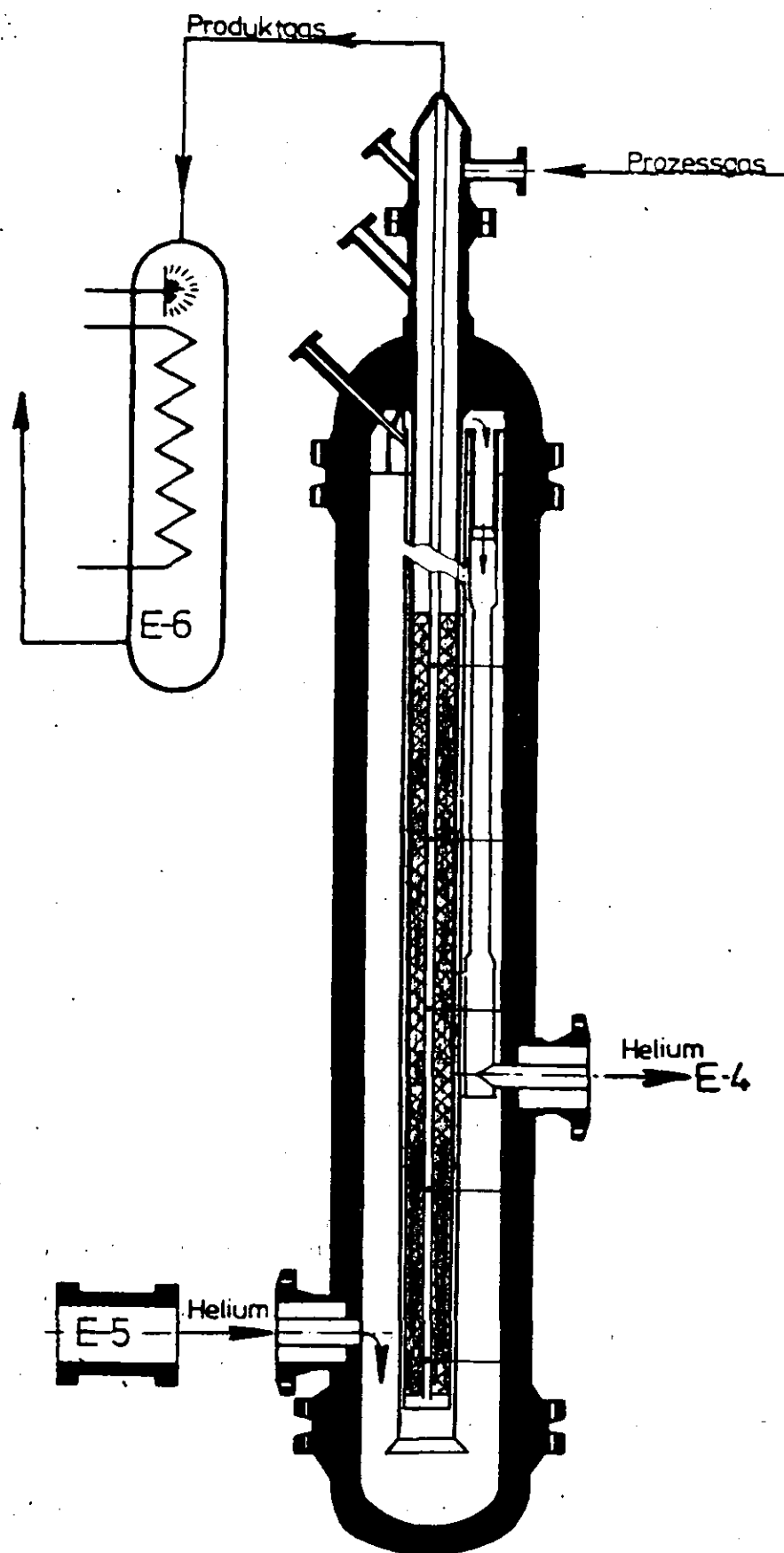


Abb.5: Spaltrohr im Druckbehälter D-1



Die Daten des Spaltrohres, der geraden inneren Rückführung und der Katalysatorschüttung aus Raschig-Ringen (GIRDLER G-56H) sind in Tabelle 2 und 3 zusammengestellt.

Die erste und letzte Meßebene zur Versuchsauswertung wurden 1 m (am Eintritt) bzw. 0,5 m (am Austritt) in die Schüttung hinein verlegt (s. Abb. 6). Dadurch ist sichergestellt, daß Randeffekte infolge Strömungseinlauf bzw. Strömungsumlenkung und Nähe des Spaltrohrbodens nicht miterfaßt werden.

Zur feineren Ausmessung der Temperatur-, Druck- und Gaszusammensetzungsprofile wurden an insgesamt 5 Meßebenen (innerhalb der Schüttung, Bilanz-ebenen 2-6) Meßfühler für eine komplette Bilanzierung eingebaut. Zusätzlich waren zur Untersuchung des nach Eintritt in die Schüttung abrupt startenden Reaktionsvorganges in kurzen Abständen Thermoelemente zur Messung der Helium-, Außenwand- und Prozeßgastemperaturen am bzw. unterhalb des oberen Schüttungsrandes positioniert (0, 100, 300, 600 mm).

Die Verlegung der Meßleitungen wird durch die Fotos 1 bis 8 illustriert.

### 3. Versuchsprogramm

Das Versuchsprogramm war so angelegt, daß unter Verwendung eines Spaltrohrs eine möglichst breit gefächerte Parametervariation möglich war. Abbildung 7 zeigt die Überdeckung des Parameterfeldes durch die Meßpunkte. Dabei wurden Meßpunkte mit vergleichsweise schlechten Bilanzen wiederholt.

In Abbildung 7 ist das Molverhältnis  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$  über dem Gesamtmengestrom am Spaltrohereintritt, der sich aus dem Erdgas- und Dampfmengestrom zusammensetzt, aufgetragen. Das Molverhältnis  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$  wurde von 2-5 variiert, während der Erdgasstrom  $\dot{V}_{\text{Ein}}^{\text{EG}}$  bei 60, 120 und 180  $\text{m}_\text{N}^3/\text{h}$  lag. Variiert wurden ferner, siehe Kästchen rechts, der Eintrittsdruck  $p_{\text{PG}}^{\text{Ein}}$  und die Reformierungs-Endtemperatur des Prozeßgases. Die entsprechenden Meßpunkt-Nummern wurden in das Diagramm eingetragen. Für den Meßpunkt 630 lauten die Versuchsparameter beispielsweise:  $\dot{V}_{\text{Ein}}^{\text{EG}} = 120 \text{ m}_\text{N}^3/\text{h}$ ;  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 3$ ;  $p_{\text{PG}}^{\text{Ein}} = 27 \text{ bar}$ ;  $T_{\text{PG}}^{\text{Aus}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Reihenfolge der Änderungen aller wesentlichen Betriebsparameter ist in Abbildung 8 veranschaulicht.

Spaltrohr

Innendurchmesser:	$D_i$	=	103,0	mm
Außendurchmesser:	$D_a$	=	126,0	mm
Höhe Schüttung:	$L_{\text{Schütt}}$	=	13,85	m
Querschnitt Schüttung:	$A_{\text{Schütt}}$	=	$0,7625 \cdot 10^{-2}$	$\text{m}^2$
Spaltrohlänge:	$L_{\text{Sp}}$	=	13,92	m
Gesamtlänge:	$L_{\text{ges}}$	=	16,05	m
Material:			1.48.48	

Gerade innere Rückführung

Außendurchmesser:	$D_{\text{IR},a}$	=	30	mm
Innendurchmesser:	$D_{\text{IR},i}$	=	25	mm
Länge:	$L_{\text{IR}}$	=	16,85	m

Helium-Führungsrohr

Innendurchmesser:	$D_{\text{RS},i}$	=	155,0	mm
Außendurchmesser:	$D_{\text{RS},a}$	=	165,0	mm
Länge bis Heliumumlenkung:	$L_{\text{beh}}$	=	15,0	m

Katalysator

Form:		Raschig-Ringe
Typ:		G 56 H (Girdler)
mittl. Außendurchmesser:	$d_{\text{Kat},a}$	= 9,8 mm ( $\pm 0,7$ mm)
mittl. Innendurchmesser:	$d_{\text{Kat},i}$	= 3,6 mm ( $\pm 0,2$ mm)
mittl. Höhe:	$h_{\text{Kat}}$	= 9,8 mm ( $\pm 0,5$ mm)
Dichte:	$\rho_{\text{Kat}}$	= 2,287 $\text{g/cm}^3$ Kat
Schüttvolumen:	$V_{\text{Schütt}}$	= 0,1056 $\text{m}^3$ Schütt
Einfüllgewicht:	$M_{\text{Schütt}}$	= 129 kg
Lückengrad:	$\epsilon$	= 0,466
(nach /10/	$\epsilon$	= 0,475 = 0,466 + 2%

Tabelle 2:      Geometriedaten des Spaltrohres

Tabelle 3      Daten des Katalysators

# DATA SHEET

G-56 H

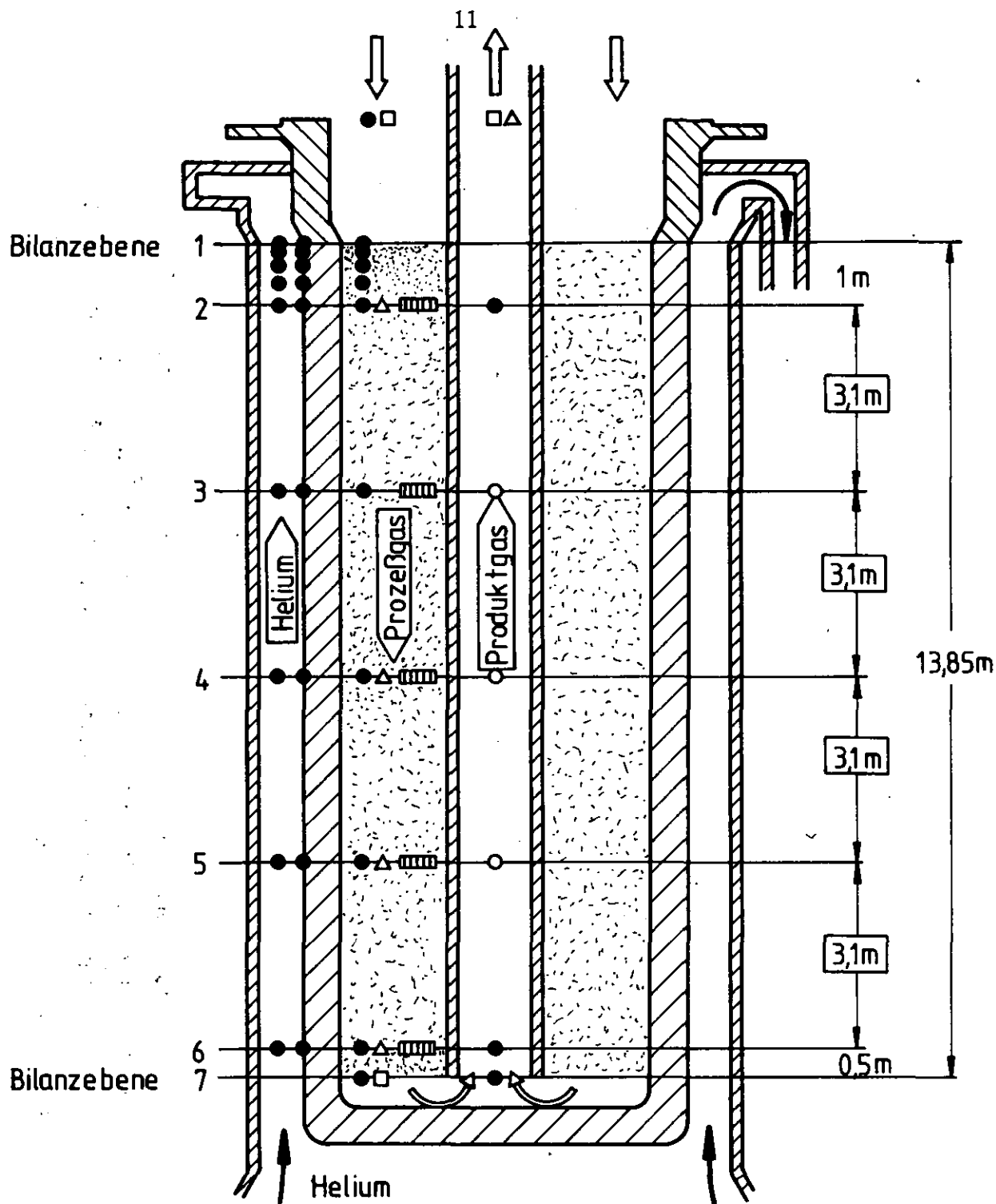
## STEAM HYDROCARBON REFORMING CATALYST

### I. CHEMICAL COMPOSITION (nominal)

Component	wt %
Ni	15
Alkali	less than 0.01
Other metals	less than 0.01
SiO <sub>2</sub>	less than 0.02
S	less than 0.01
Cl	less than 0.001
P2O <sub>5</sub>	less than 0.001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> support in form of high purity alpha-alumina	

### II. PHYSICAL PROPERTIES (typical)

Particle Shape	RASCHIG-Rings
Particle Size	15x15x6 or 12.5x10x5 mm
Bulk Density	approx. 1.35 kg/l
Side Crush Strength	
Average:	oxidized 60 kg
	reduced 50 kg
Surface Area	approx. 4 m <sup>2</sup> /g
Resistance to Shrinkage:	
Reduction in Diameter	up to 1400°C: negligible
Ignition Loss	up to 1000°C: negligible



Meßstellen im Spaltrohr:

- Temperatur (1Thermoelement)
- Temperatur (2Thermoelemente)
- Absolutdruck
- △ Differenzdruck (Eintritt-Bilanzebene)
- ▨ Analyse ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ )

Abb. 6: Versuchsanordnung und Meßinstrumentierung

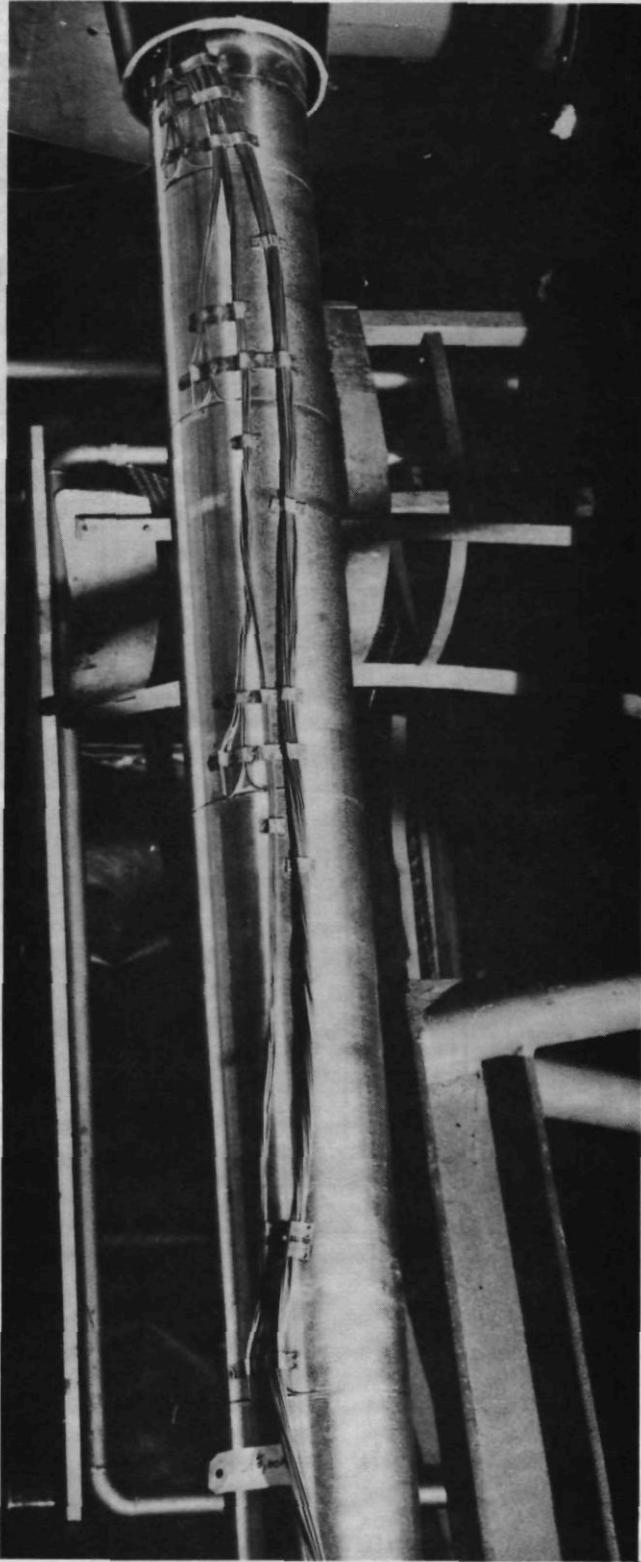


Foto 1: Angeschweißtes Spaltrohr mit den Meßebenen 1-5, erkennbar an den Ringnuten 1-5. Die Thermoelemente werden von Ebene zu Ebene als Strang am Spaltrohr entlang geführt. (Meßebene 1 = Bilanzenebene 1, Meßebene 5 = Bilanzenebene 2).

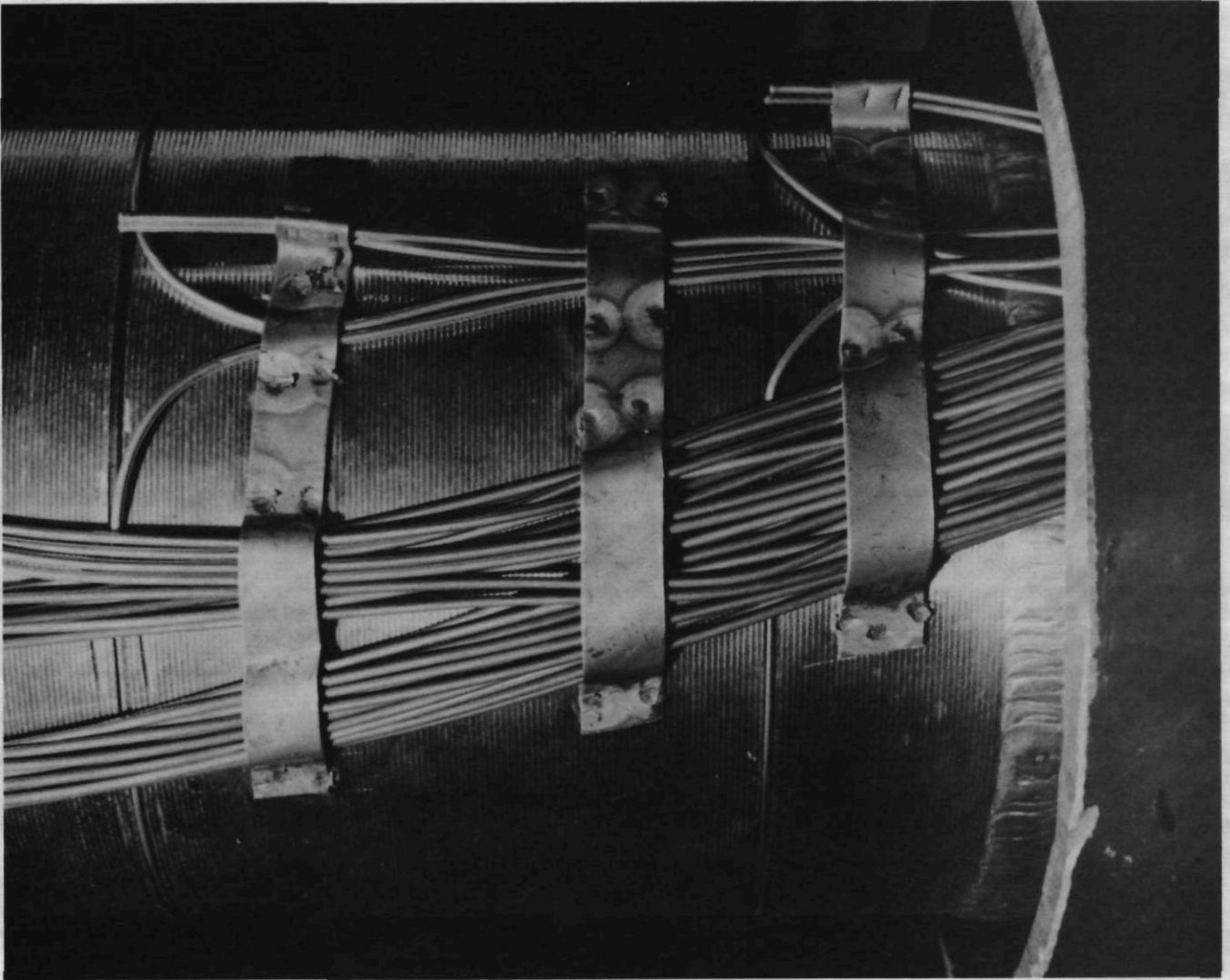


Foto 2: Meßebene 1 und 2 mit fertig verlegten Thermoelementen.  
Rechts Anschweißende des Heliumführungsrohres.



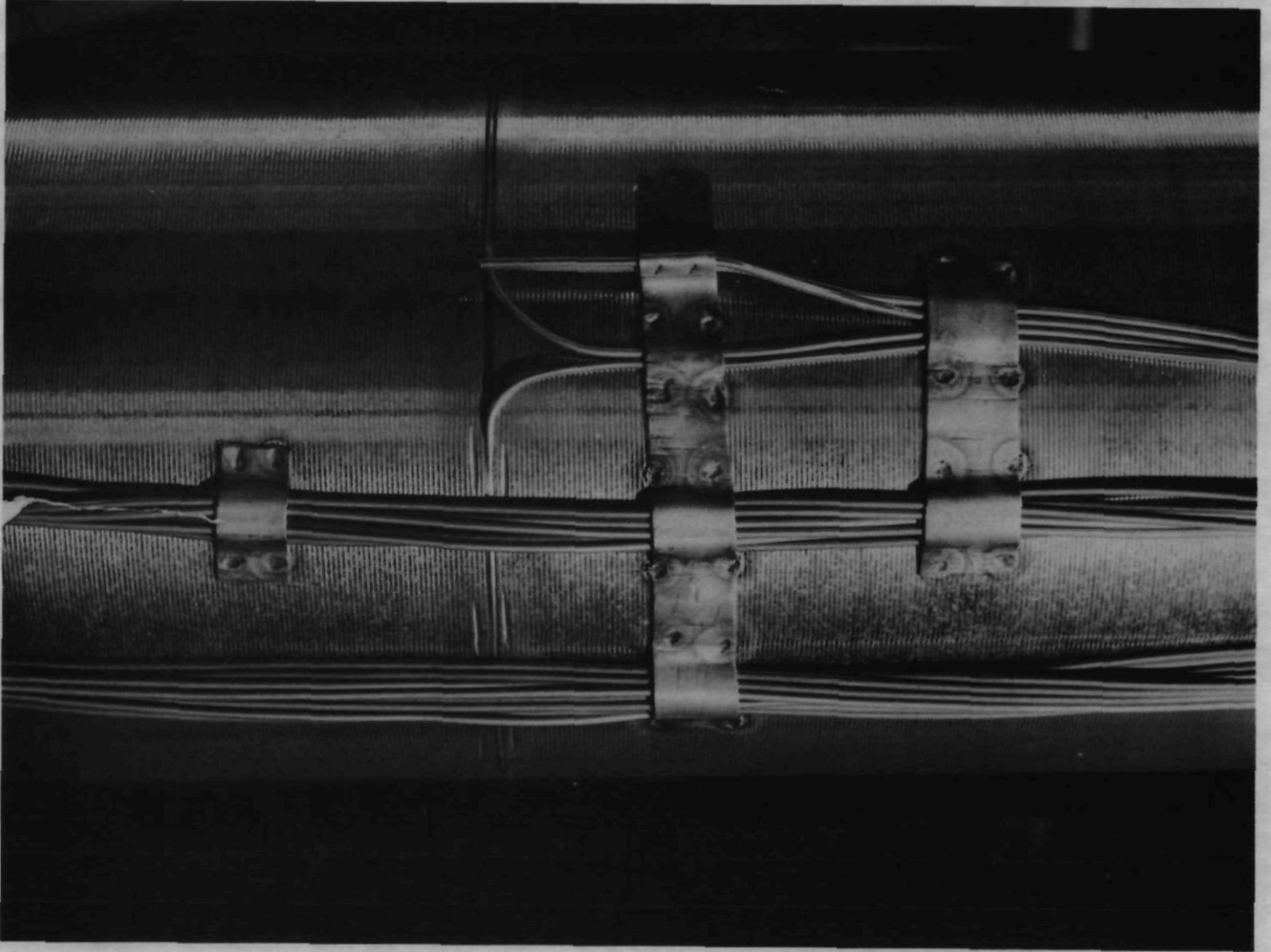


Foto 3: Meßebene 3 mit Wand- und Ringspalthermoelementen

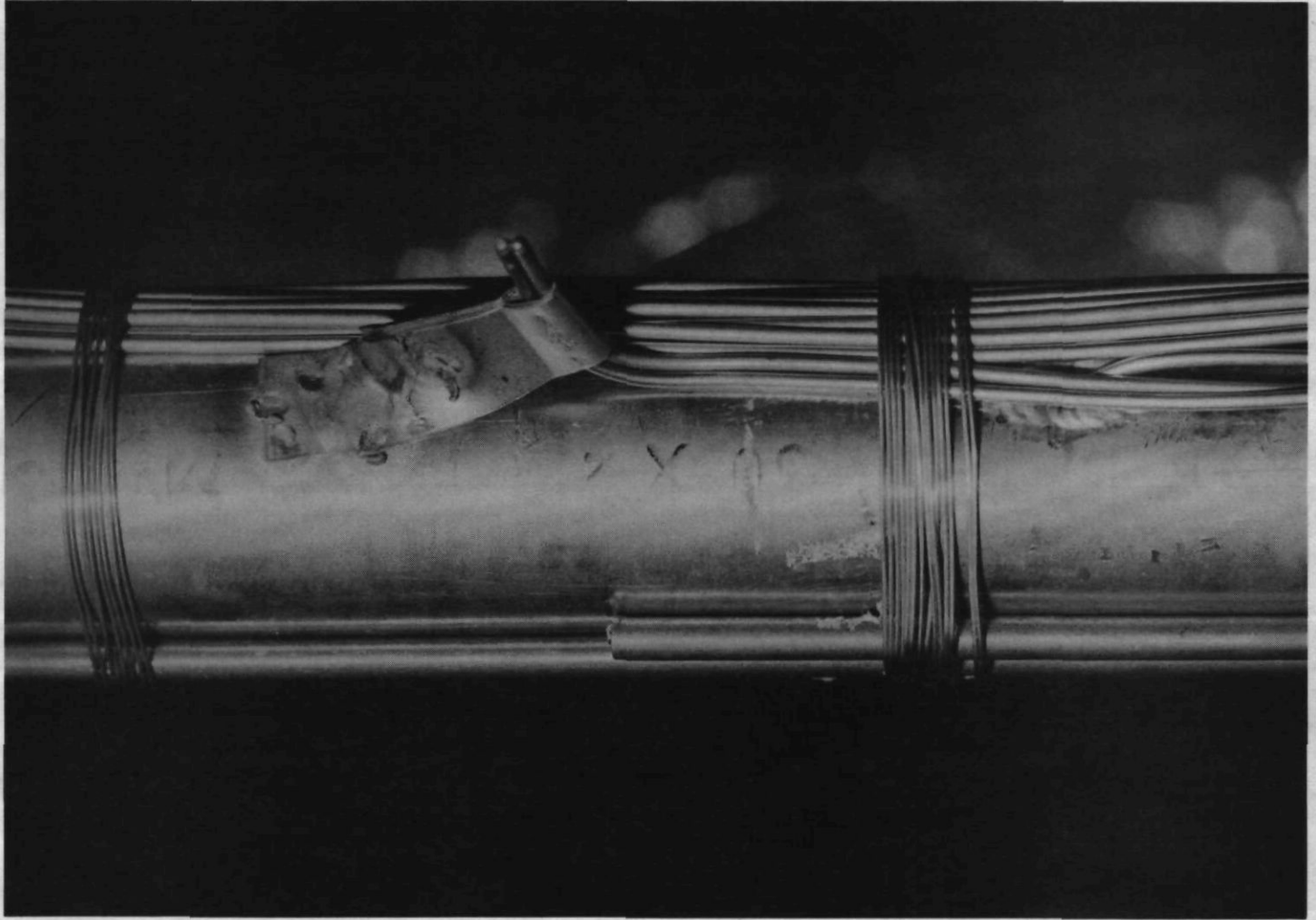


Foto 4: Prozeßgasrückführung mit Analysenröhrchen und Thermoelementen  
der Meßebene 6



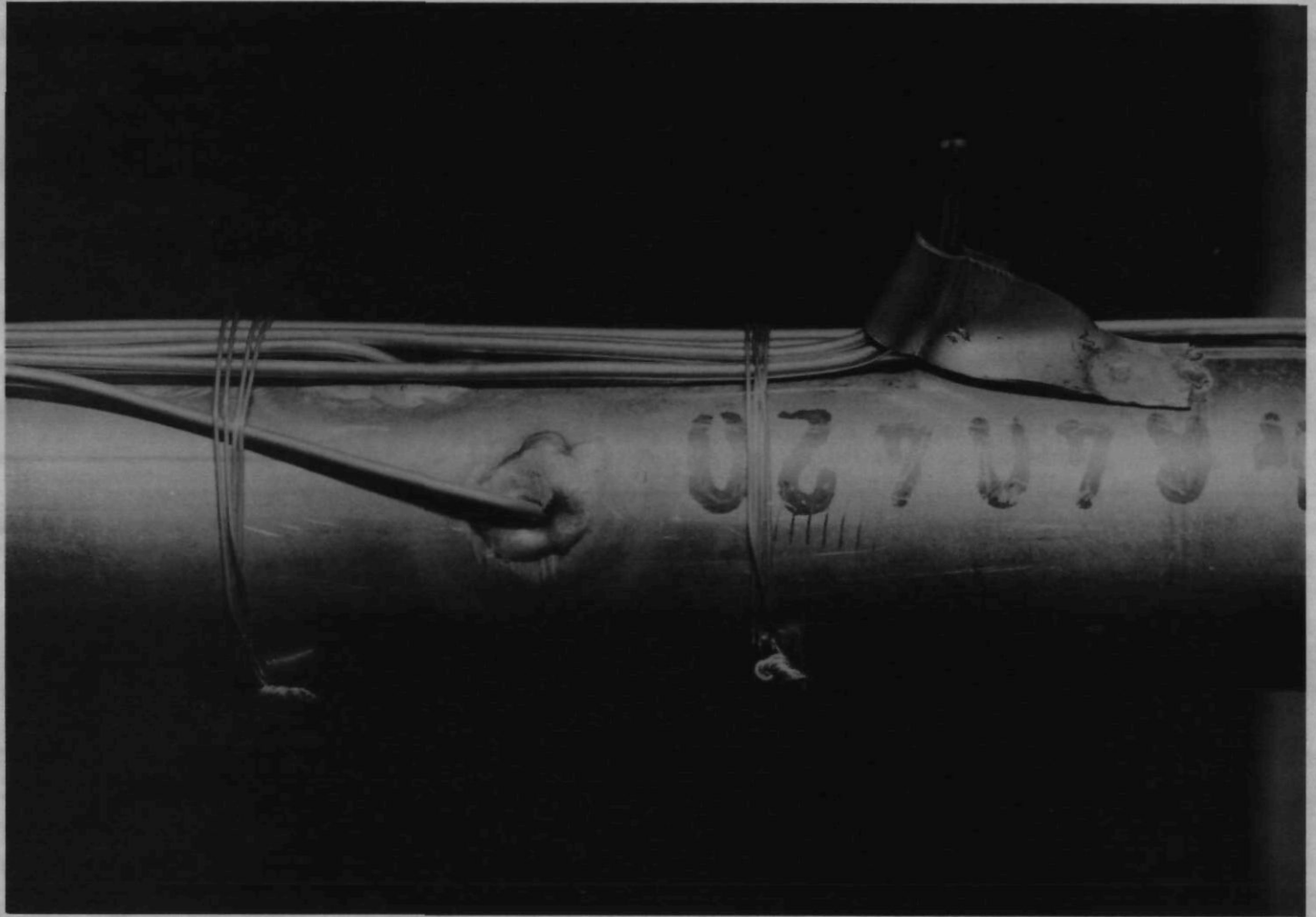


Foto 5: Prozeßgasrückführung an der Meßebene 5 mit eingeschweißten Tauchhülsen zur Temperaturmessung des Produktgases.

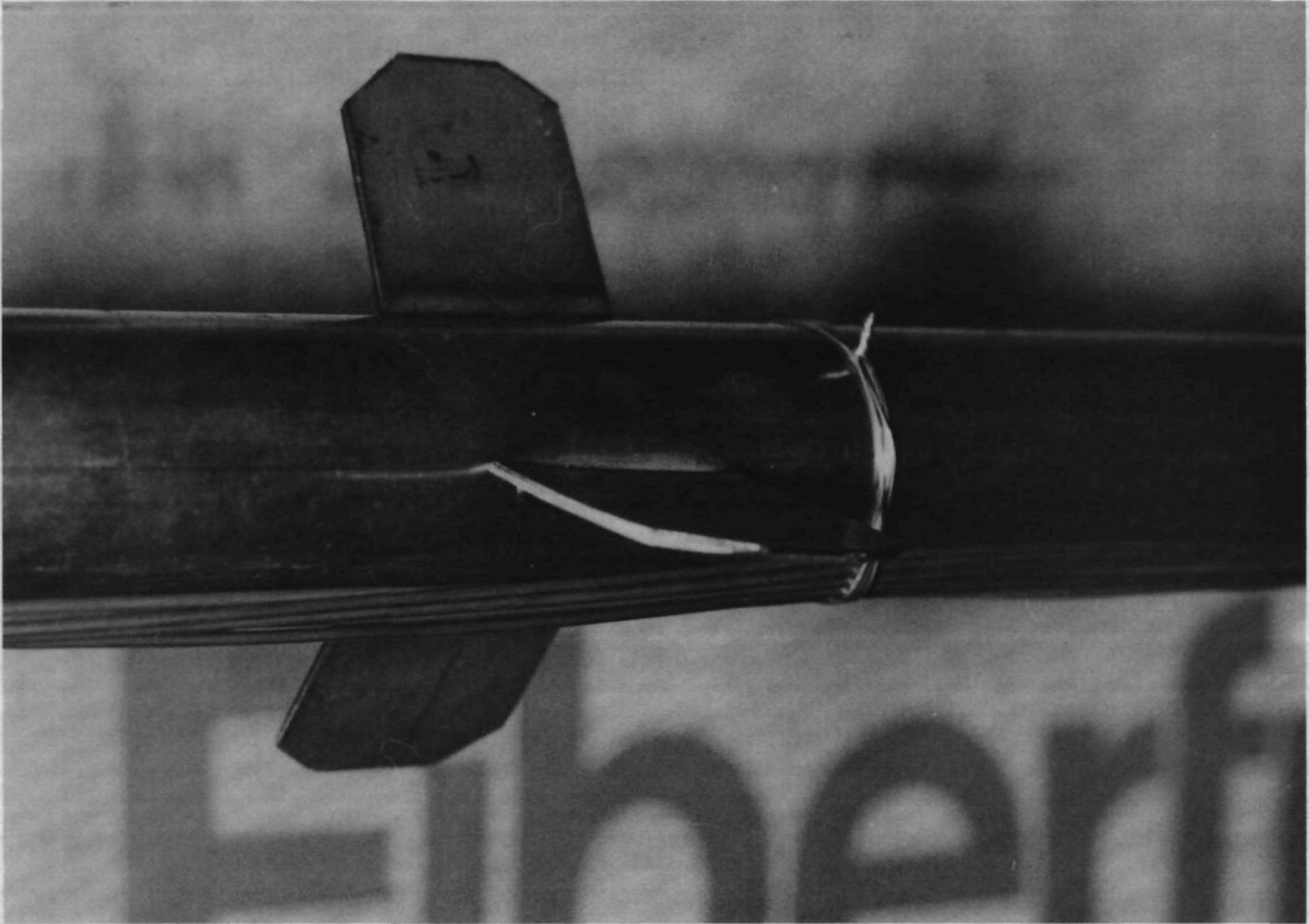


Foto 6: Distanzbleche zur zentrischen Arritierung der Rückführung

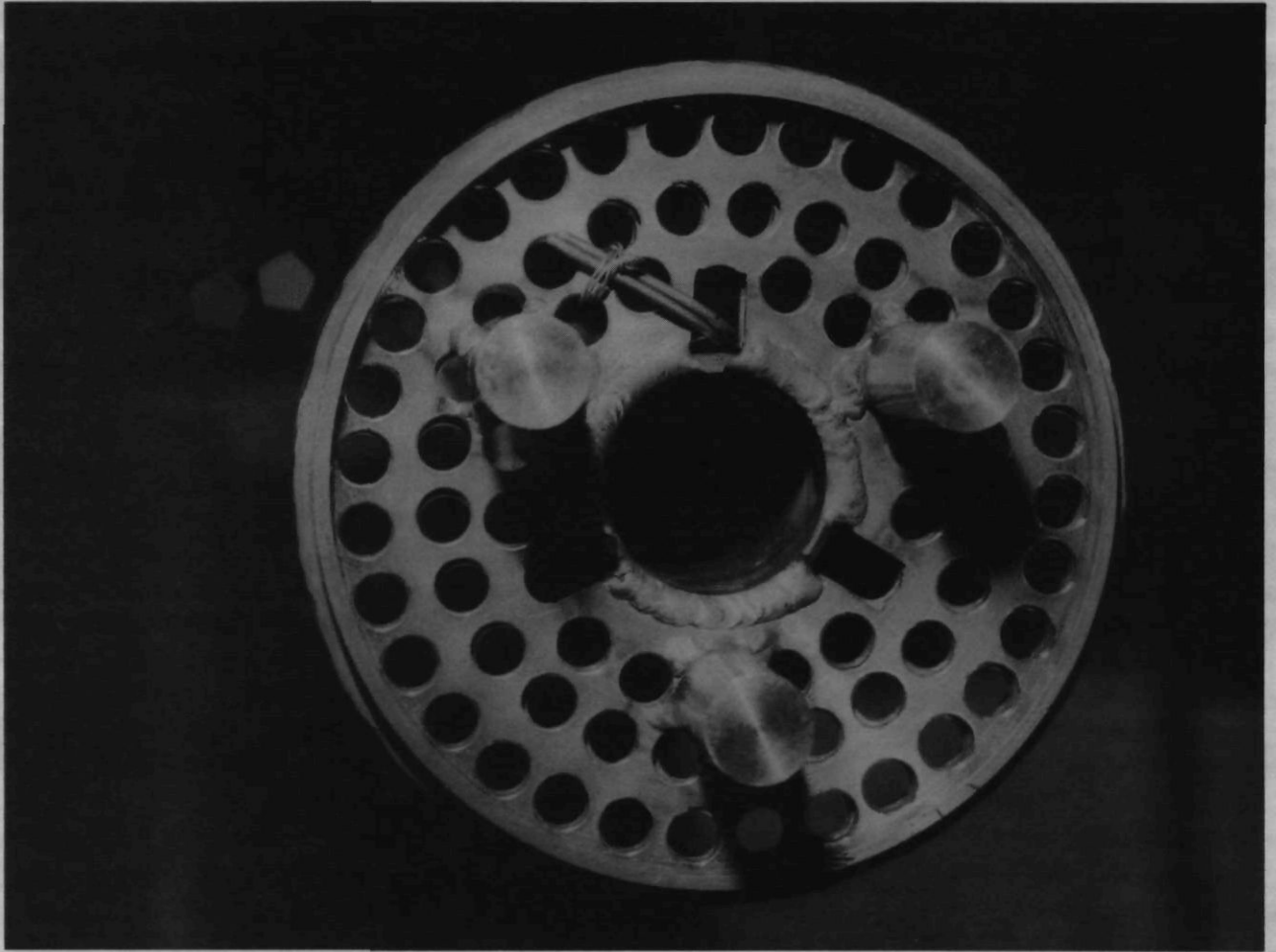


Foto 7: Siebboden am Ende der Prozeßgasrückführung



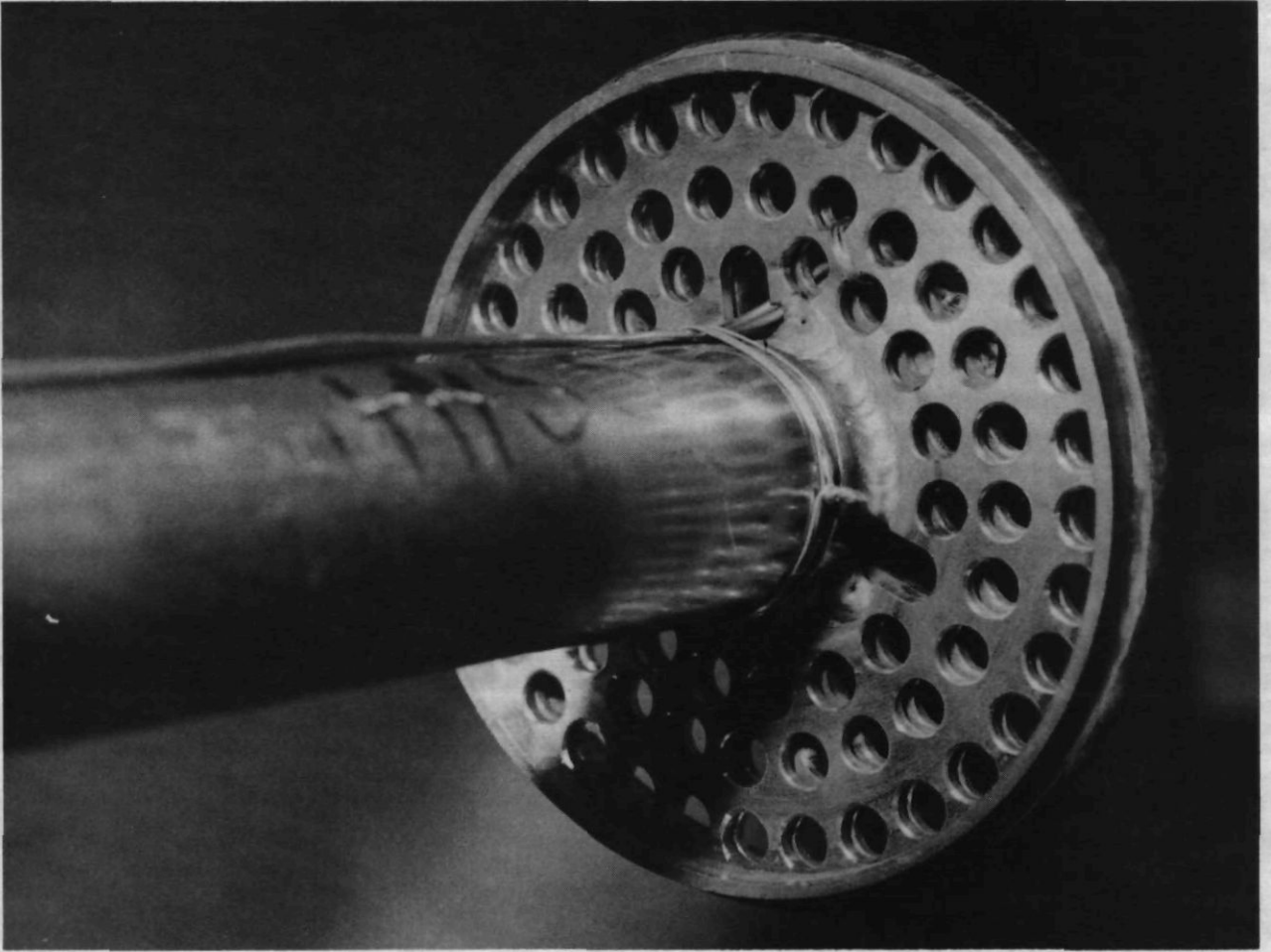


Foto 8: Siebboden am Ende der Prozeßgasrückführung

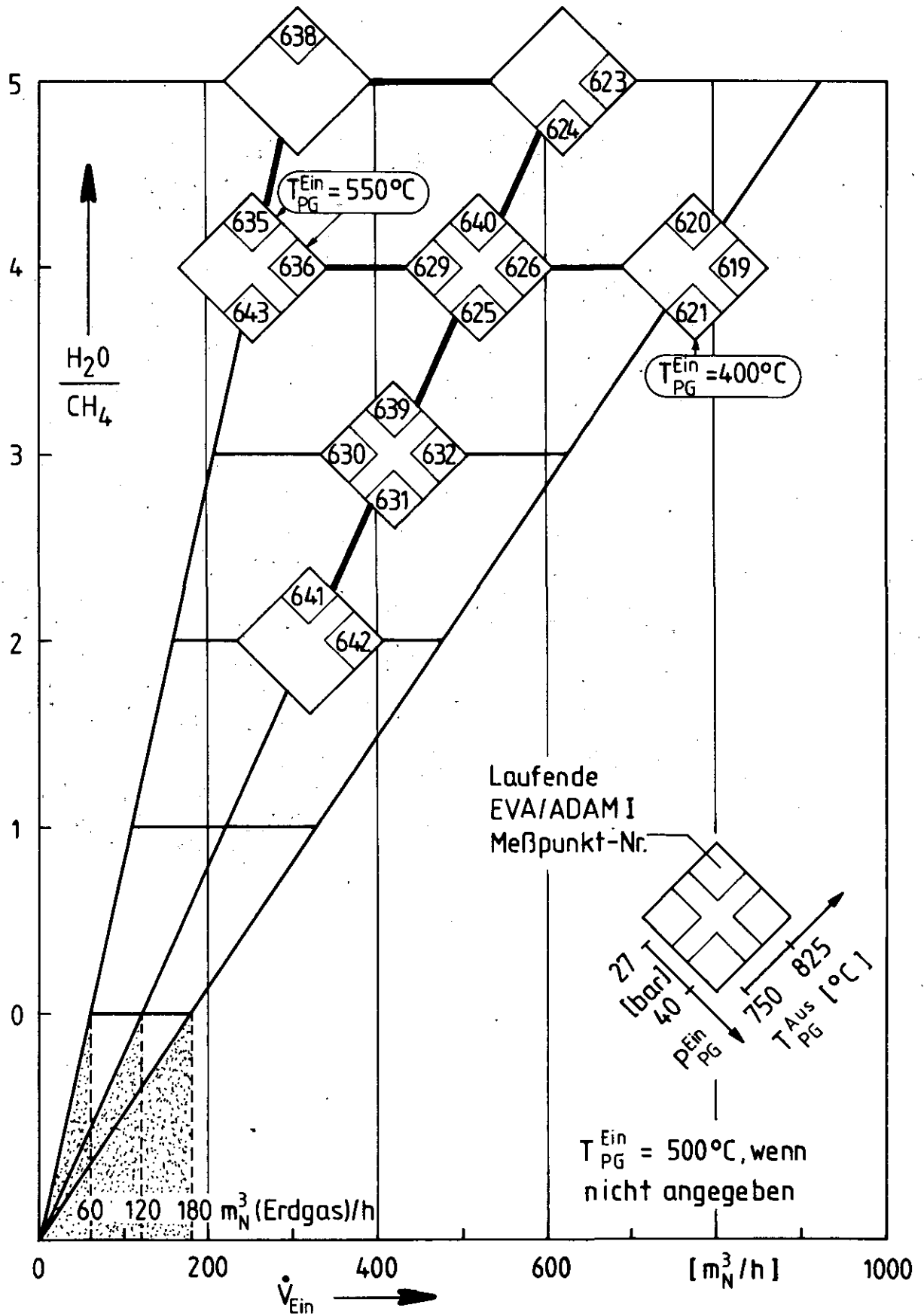


Abb. 7: Parameterfeld des abgewickelten Versuchsprogramms

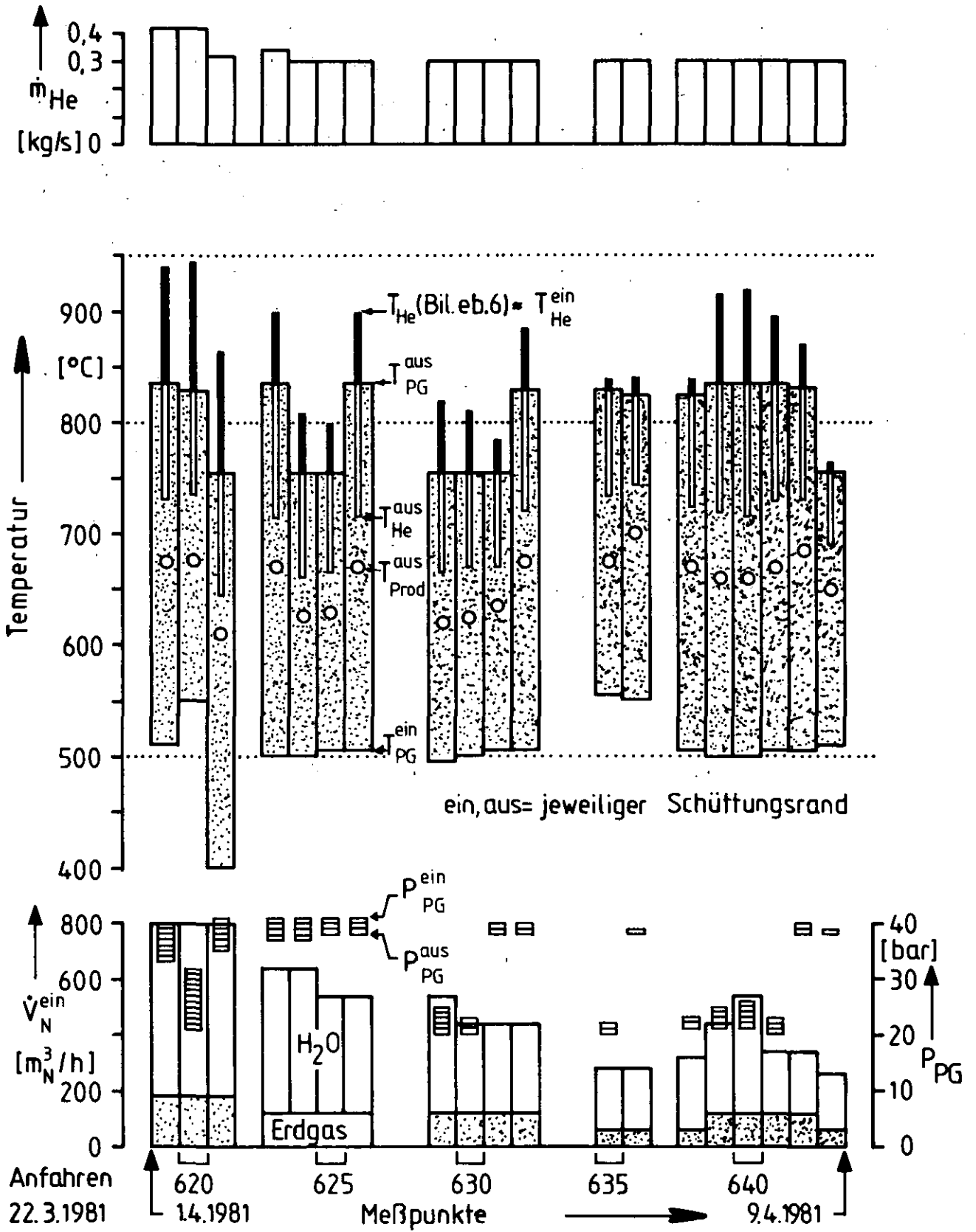


Abb. 8: Abwicklung des Versuchsprogramms

Abbildung 8 liefert zugleich einen Überblick über die wichtigen Eckdaten des Prozesses. Am willkürlich herausgegriffenen Beispiel von Meßpunkt 630 soll Abbildung 8 erläutert werden. Im oberen Bildteil wird gezeigt, daß im Falle von MP 630 ein Helium-Massenstrom von 0,3 kg/sec durch den das Spaltrohr umgebenden Ringspalt floß. Der Helium-Massenstrom wurde hier nur wenig variiert, weil die Wärmeübergangsgesetze für die Heliumseite weitgehend bekannt sind. Im mittleren Bildteil sind die gemessenen Heliumtemperaturen am Ein- und Austritt des Ringspaltes eingetragen und mit einem dünnen senkrechten Balkenstrich miteinander verbunden. Ebenso wurde mit den Prozeßgastemperaturen verfahren. Die Prozeßgastemperaturen werden durch den breiten gepunkteten Balken gekennzeichnet. Beim Meßpunkt 630 betragen die Heliumtemperaturen ca. 815 °C am Eintritt und ca. 670 °C am Austritt. Unter diesen Bedingungen war es möglich, die Prozeßgastemperatur von ca. 500 °C auf ca. 750 °C anzuheben. Im unteren Bildteil findet man den Erdgas-Mengenstrom ( $120 \text{ m}_N^3/\text{h}$ ) als punktierten Balken und darüber den ca. 3-fachen Wassermengenstrom eingetragen. Die kleinen Kästchen markieren den Prozeßgasdruck, wobei 1 Kästchen einer Druckdifferenz von 1 bar entspricht. Beim Meßpunkt 630 betrug der Prozeßgasdruck am Ende der Katalysatorschüttung 20 bar, in der Schüttung trat ein Reibungsdruckabfall von ca. 3 bar auf.

Bezüglich des Prozeßgassystems wurden folgende Parameterbereiche abgesteckt bzw. überstrichen:

$\dot{V}_{\text{Erdgas}}$	60	-	180 $\text{m}_N^3/\text{h}$
$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$	ca. 2	-	ca. 5
Eintrittstemperatur	400	-	550 °C
Austrittstemperatur	755	und	830 °C

Eintrittsdruck	22	-	41	bar
Austrittsdruck	ca. 20	und	33-38	bar

#### 4. Überprüfung der Meßdaten

##### 4.1 Unmittelbar erkennbare Ausfälle

Anhand der Temperaturprofile (Abb. 15, 16 und Anhang A2) erkennt man unmittelbar, daß folgende Thermoelemente bereits bei der Aufnahme des ersten Meßpunktes (MP 619, 1.4.1981, 10 Tage nach Anfahren) defekt waren:

Helium: Bilanzebene 4  
 Bilanzebene 5  
 Außenwand: Bilanzebene 5  
 Pigtail: Bilanzebene 3

Die Druckprofile (Abb. 17 und 18) lassen keine Ausfälle erkennen.

Bei den Gasanalysen lieferte der Gaschromatograph für die Bilanzebene 2 des MP 625 eine Analyse mit einer Analysensumme von 105%. Ein derartiger Fehler am Gaschromatograph war bisher noch nicht aufgetreten.

##### 4.2 Kontrolle auf nicht tolerierbare Meßfehler

###### 4.2.1 Globale Kontrolle mittels Wärmebilanzen

Eine globale Kontrolle der Energieströme am Spaltrohr wird durch die Wärmebilanz ermöglicht. Verglichen werden dabei die zwischen zwei Bilanzebenen

- vom Prozeßgas aufgenommene Wärme  $\dot{Q}_{PG}$  (Differenz der absoluten Enthalpieströme) mit der Summe aus
- der vom Helium und der von der inneren Rückführung abgegebenen Wärme  $\dot{Q}_{He}$  bzw.  $\dot{Q}_{IR}$ .

Bei exakter Messung aller wesentlichen Einflußgrößen, wie Massenströme, Temperaturen und Gaszusammensetzungen, genauer Kenntnis der Stoffwerte und korrekter thermodynamischer Berechnungsweise gilt daher mit guter Näherung für den Wert der Wärmebilanz



$$\frac{\dot{Q}_{\text{He}} + \dot{Q}_{\text{IR}}}{\dot{Q}_{\text{PG}}} = 100\% \quad (1)$$

Fehler in den

- Gasanalysen,
- Temperaturen,
- Massenströmen,
- Stoffwerten und thermodynamischen Berechnungen

können je nach Größe und Vorzeichen den Wert der Wärmebilanz beeinträchtigen. Die Toleranzen für diese Meßgrößen entsprechend dem Stand der heutigen Meßtechnik bedingen eine Unsicherheit in der Wärmebilanz von ca.  $\pm 15\%$ .

Für die Ermittlung der physikalisch chemischen Vorgänge wurden bei der Versuchsauswertung die Meßgrößen im ungestörten Rohrabschnitt zwischen Bilanzebene 2 und 6 herangezogen. In diesem Rohrabschnitt hat die Wärmebilanz, wenn sie Bilanzebene 4 oder 5 umfaßt, wegen der defekten Helium-Temperaturmessung keine Aussagekraft (s. Abb. 9). Dagegen darf für die Temperatur des Produktgases im Pigtail an Bilanzebene 3 ein interpolierter Wert als hinreichend genau angesehen werden, weil diese Temperatur durch die Temperaturen an den benachbarten Bilanzebenen sehr genau fixiert ist.

Die Werte der Wärmebilanz, die die Bilanzebenen 2, 3 und 6 umfaßt, sind in Abbildung 10 aufgetragen. Bis auf Meßpunkt 643, für den die Meßdaten an Bilanzebene 2 und 3 einen Wärmebilanzwert von 122% ergeben, liegen die Werte zwischen 99 und 116%. Dieser Befund darf insgesamt als zufriedenstellend angesehen werden, zumal wegen der nicht vollständig auszuschließenden Wärmeverluste des Heliums zu erwarten war, daß die Wärmebilanzwerte eher oberhalb 100% liegen.

#### 4.2.2 Kontrolle des Durchsatzes mittels Atomstrombilanzen

Für den Durchsatz wurden bei der Auswertung zugrundegelegt:

- die Messung des  $\text{H}_2\text{O}$ -Massenstroms an der Wasserpumpe G-1 bzw. G-1R (Eintritt),
- die Messung des Erdgas-Volumenstroms mit der Gasuhr (stündliche Ablesungen)

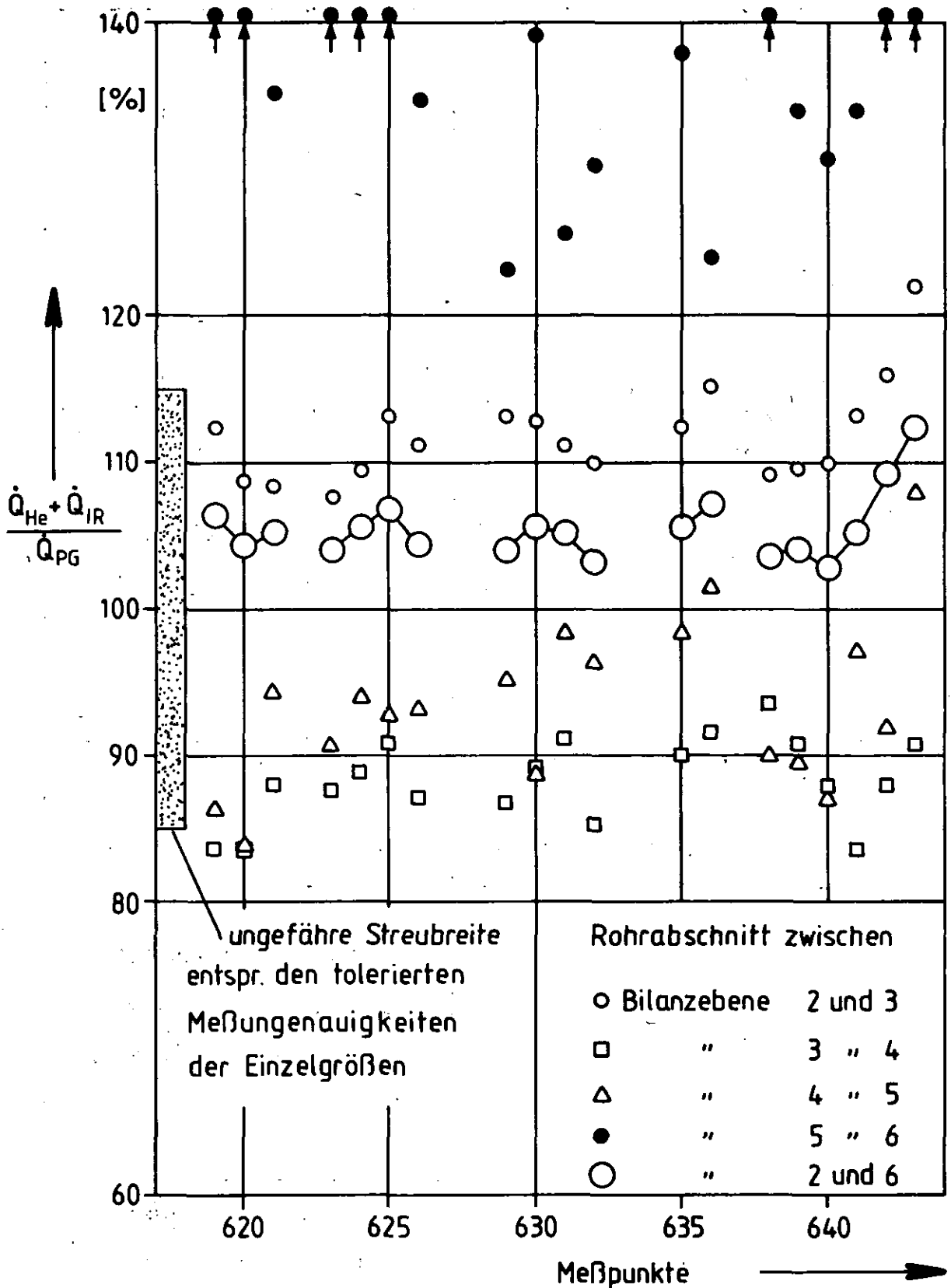


Abb.9: Wärmebilanzen zwischen abgegebener (Helium und innere Rückführung) und aufgenommener Wärme (Prozeßgas)

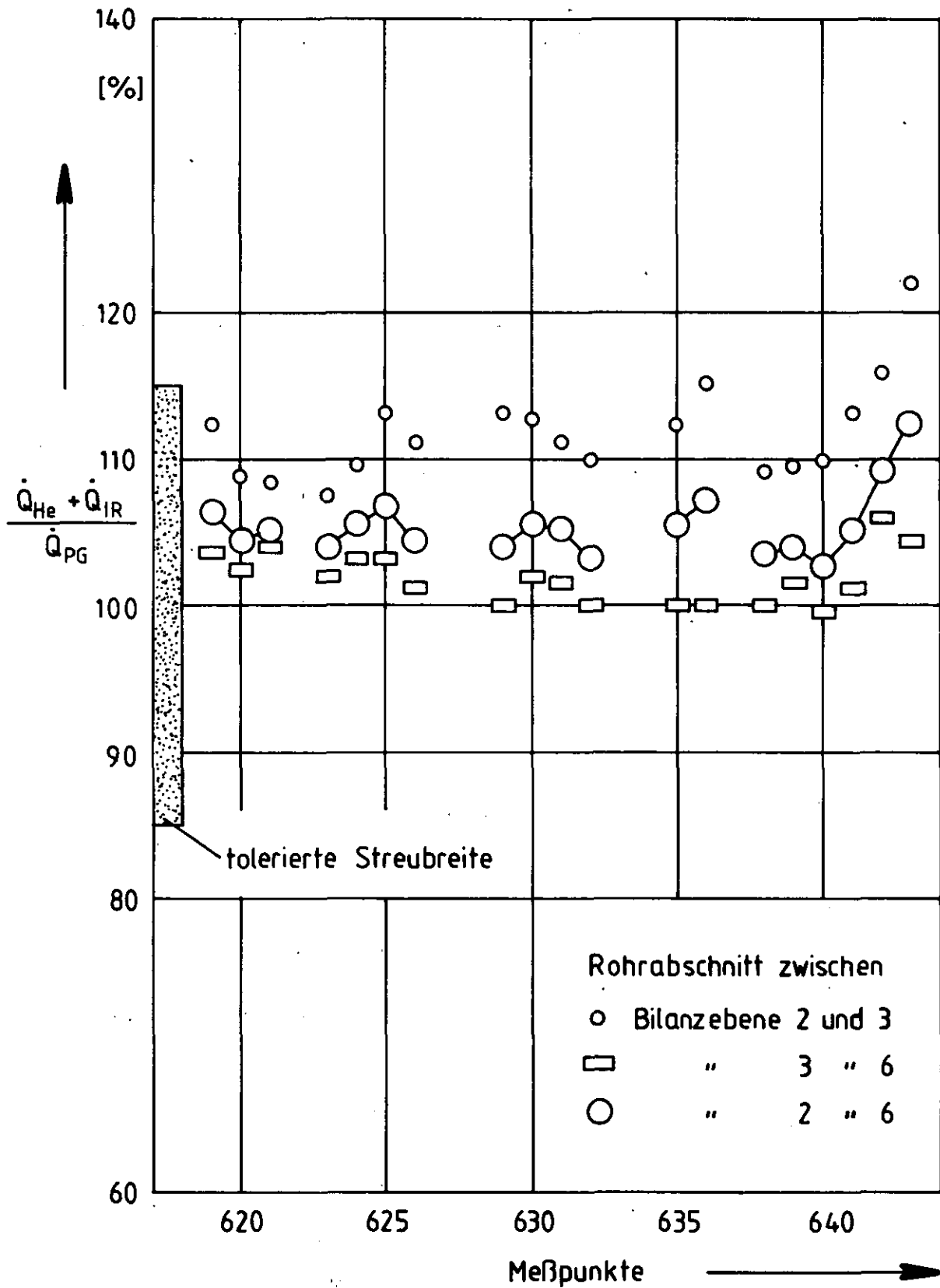


Abb.10: Wärmebilanzen ohne Bilanzebene 4 und 5

- die Erdgasanalyse.

Zur Kontrolle standen zur Verfügung

- die Messung der  $H_2O$ -Kondensatmenge (Austritt),
- die Analyse des trockenen Produktgases,
- die Messung des trockenen Produktgasmassenstroms an der Produktgasdüse (Fehlereinflüsse: Messung von Wirkdruck, Temperatur und Gaszusammensetzung sowie die Dichteberechnung).

Die für Eintritt und Austritt ermittelten C-, H-, O-, N- und Gesamt-Atomströme werden in Abbildung 11 miteinander verglichen. Da keine Leckage in Rechnung zu stellen ist, wären die Verhältnisse der Atomströme  $\dot{n}_i^{aus}/\dot{n}_i^{ein}$  bei fehlerfreier Messung gleich 1 entsprechend 100%. Werden die Durchsätze mit einer Genauigkeit von  $\pm 2\%$  gemessen, so liegen die Atomstrombilanzen zwischen 96 und 104%. Abbildung 11 zeigt, daß dieser Bereich nur in einigen Fällen geringfügig überschritten wird.

#### 4.2.3 Kontrolle der Gasanalysen

##### 4.2.3.1 Ermittlung der $H_2O$ -Molenbrüche über C : O- als auch H : O-Bilanz

Das C:H:O:N-Verhältnis am Eintritt wird festgelegt durch die Meßgrößen

- $H_2O$ -Mengenstrom
- Erdgas-Mengenstrom
- Erdgasanalyse

Das C:H:O:N-Verhältnis an den Meßebenen wird ermittelt aus der gemessenen

- trockenen Gasanalyse

unter rechnerischer Addition von  $H_2O$  in einer solchen Menge, daß im Falle

- a) das C:O-Verhältnis und
- b) das H:O-Verhältnis gleich demjenigen am Eintritt wird.

Bei fehlerfreien Analysen ergibt sich kein Unterschied. Für beide Fälle werden im EVA I-Auswerteprogramm die Abweichungen der C-, H-, O- und N-Atombrüche von denjenigen am Eintritt ermittelt.

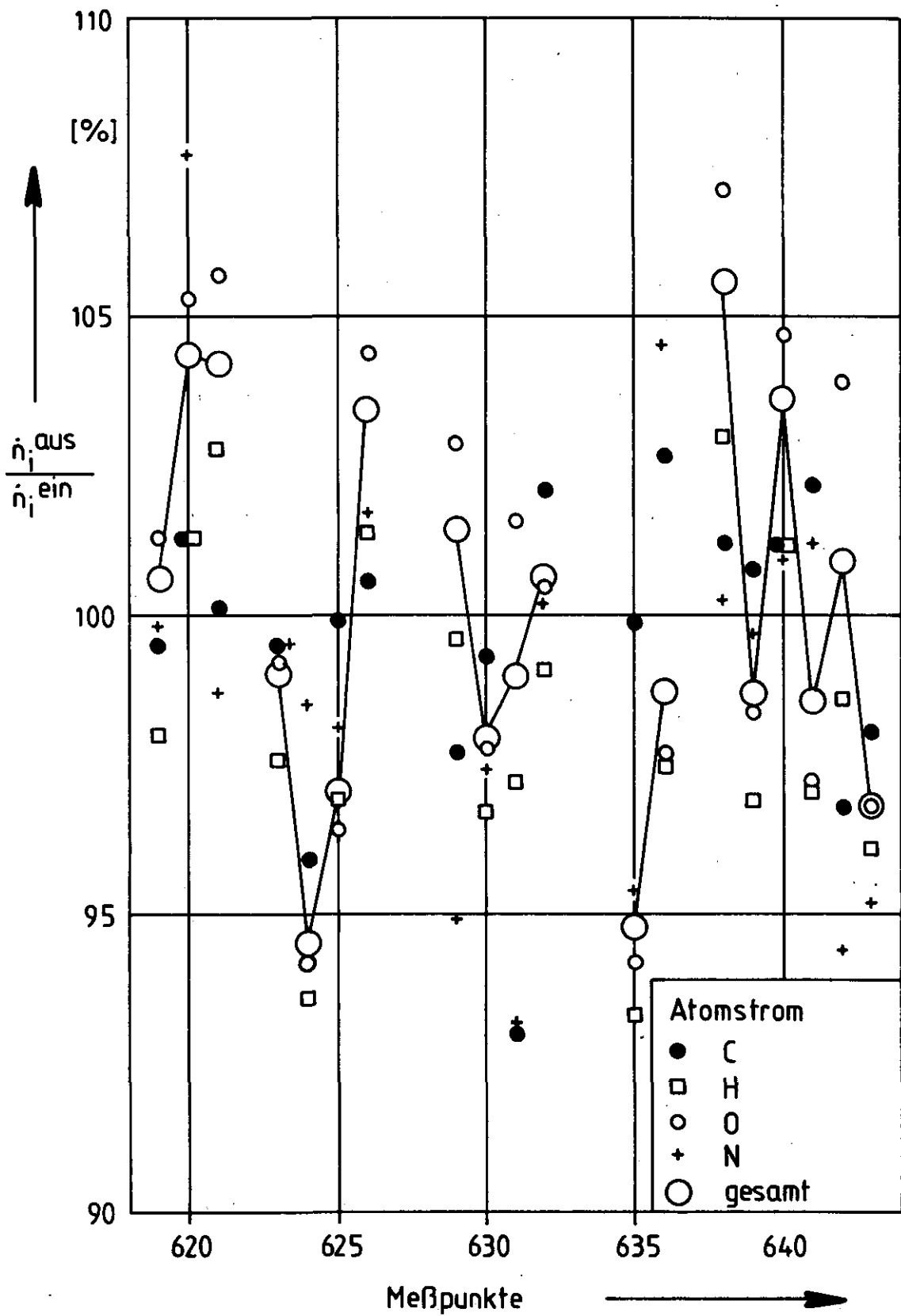


Abb.11: Atomstrombilanzen zwischen Eintritt u. Austritt

Einen schnelleren Überblick kann man sich verschaffen, wenn man die für die beiden Fälle ermittelten  $\text{H}_2\text{O}$ -Molenbrüche vergleicht. Eine Fehlersensitivitätsanalyse für einen typischen Reaktionsablauf lieferte die zulässigen Bereiche bei einem Analysenfehler von 2%-rel. (bezogen auf den Beitrag der Einzelkomponenten zur Gesamtanalyse):

$$\Delta x_{\text{H}_2\text{O}} = \text{ca. } \pm 1 \text{ mol\% nach 1/3 der Reaktionszone}$$

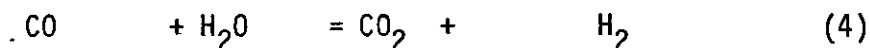
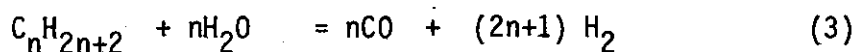
$$\Delta x_{\text{H}_2\text{O}} = \text{ca. } \pm 2 \text{ mol\% am Ende der Reaktionszone}$$

Wie man leicht einsieht, sind die hier betrachteten Differenzen bereits bei fehlerfreien Analysen Null, hängen dann also nicht von den Mengenströmen ab (der Anteil des reagierten Wassers wird bei fehlerfreien Analysen in beiden Fällen richtig berechnet).

Abbildung 12 zeigt, daß die Analysengenauigkeit bei allen Meßpunkten zufriedenstellend ist.

#### 4.2.3.2 Bilanzen der Molenstromänderungen

Die beim Reformierungsprozeß ablaufenden chemischen Umsetzungen sind formal beschreibbar durch die drei Reaktionsgleichungen



Demnach sind folgende Molenstromänderungen miteinander verknüpft:

- die Summe aus den  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Molenstromänderungen ist gleich der Abnahme des Atomstroms derjenigen C-Atome, die in Kohlenwasserstoffen enthalten sind;
- die  $\text{H}_2$ -Molenstromzunahme ist korreliert mit der Molenstromabnahme der Kohlenwasserstoffe und der Molenstromänderung des  $\text{CO}_2$ , wie in Abbildung 14 angegeben.

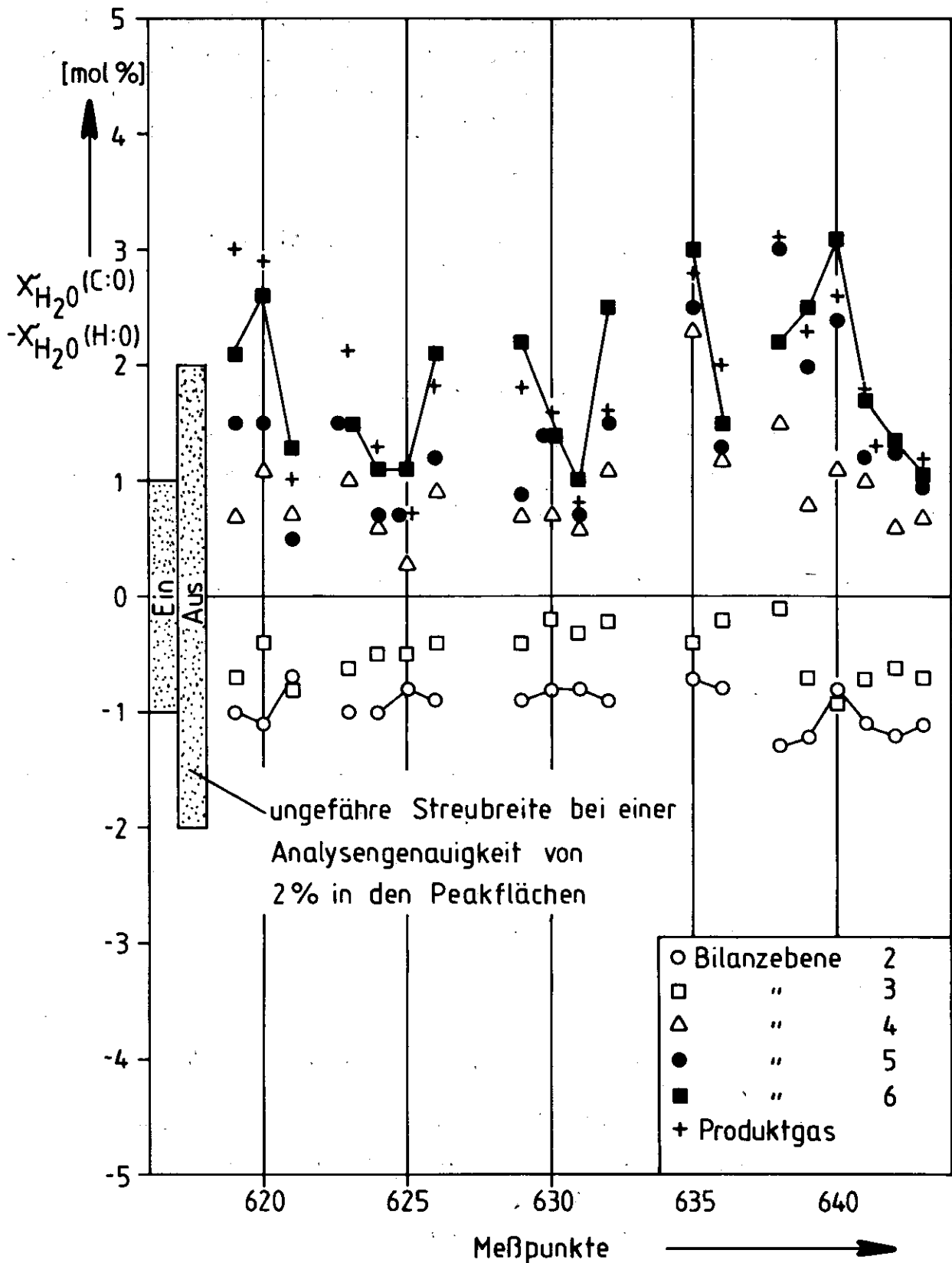


Abb.12: Berechnungsunterschiede im  $H_2O$ -Molenbruch bei Erfüllung der C:O- bzw. H:O-Bilanz

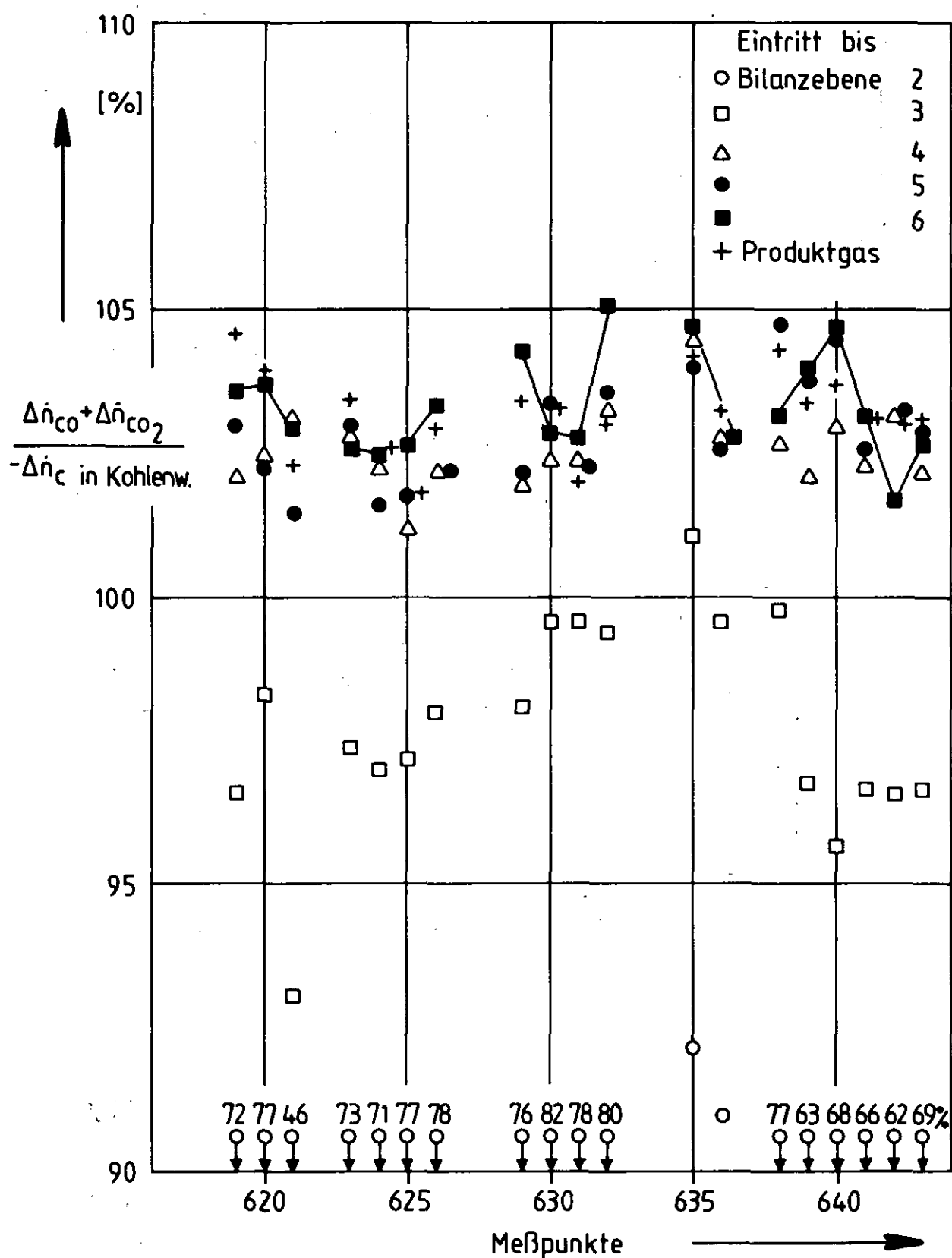


Abb. 13: Bilanzen der CO-CO<sub>2</sub>-Molenstromzunahme



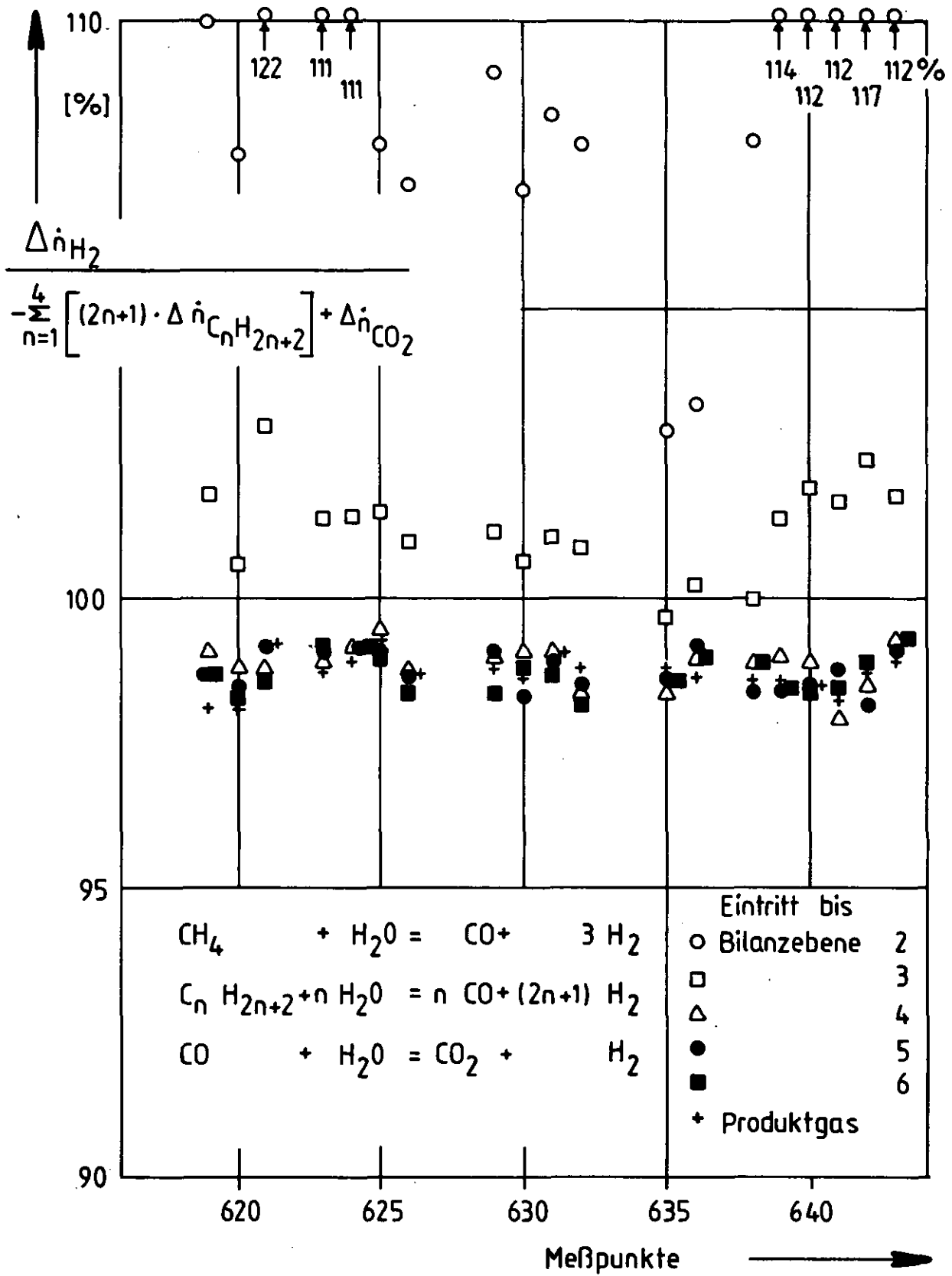


Abb.14: Bilanzen der  $H_2$ -Molenstromzunahme

Wie Abbildung 13 und 14 zeigen, liegen an Bilanzebene 3 bis 6 und für das Produktgas alle diese Werte bis auf MP 621, Bilanzebene 3, zwischen 96 und 105%. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Gasanalysen nicht durch unentdeckte Störungen beeinträchtigt wurden.

Die stark von 100% abweichenden Werte an Bilanzebene 2 waren zu erwarten. Der Grund hierfür ist, daß die höheren Kohlenwasserstoffe dort erst zum Teil abgebaut sind und die Analyse des Äthans nur mit geringerer Genauigkeit erfolgte und Propan, Butan, Pentan usw. nicht analysiert wurden.

## 5. Meßergebnisse

### 5.1 Temperaturprofile

Die große Zahl an Temperaturmeßstellen (bis auf Pigtail-Bilanzebene 3, 4 und 5 sämtlich doppelt mit Thermoelementen bestückt) lieferte ein genaues Bild von den Temperaturprofilen längs des Spaltrohres. Insbesondere konnte das Temperaturverhalten in dem Bereich nach Eintritt in die Schüttung beobachtet werden (Abb. 15 und 16).

Bei allen Meßpunkten wurde gefunden, daß die Prozeßgastemperatur kein Anfangsminimum durchläuft, sondern auf den ersten Metern zunächst steil und dann mit zunehmender Rohrlänge flacher ansteigt. Demnach ist in der Reaktionsstrecke von Beginn an die Wärmezufuhr größer als der Wärmeverbrauch durch chemische Reaktionen.

Die Außentemperatur der Spaltrohrwand weist am Schüttungsanfang keinen signifikant zu hohen Wert auf. Eine solche Verfälschung war zu befürchten als Folge der unterschiedlichen Wärmeübergangsverhältnisse im Leer- und Schüttungsrohr. Wie zu erwarten, erfährt die Heliumtemperatur ebenfalls keine signifikante Störung.

### 5.2 Druckprofile

Die Variation der Prozeßparameter führte zu sehr unterschiedlichen Druckverläufen des Prozeßgases. Der kleinste gemessene Druckverlust über die gesamte Schüttungslänge von 13,85 m betrug 0,7 bar (MP 643). Der größte

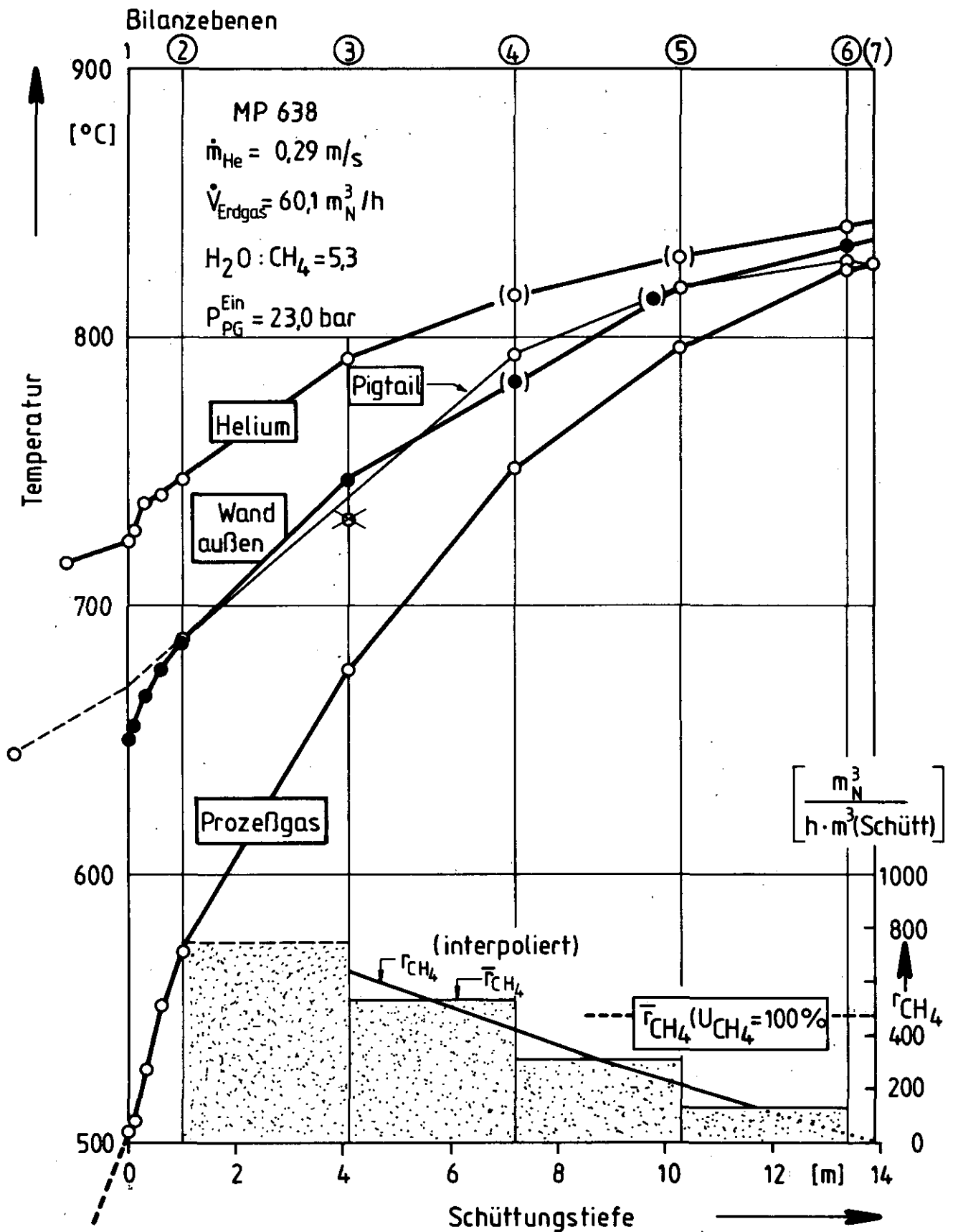


Abb.15 : Temperaturen und Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{CH}_4}$  über der Spaltrohlänge

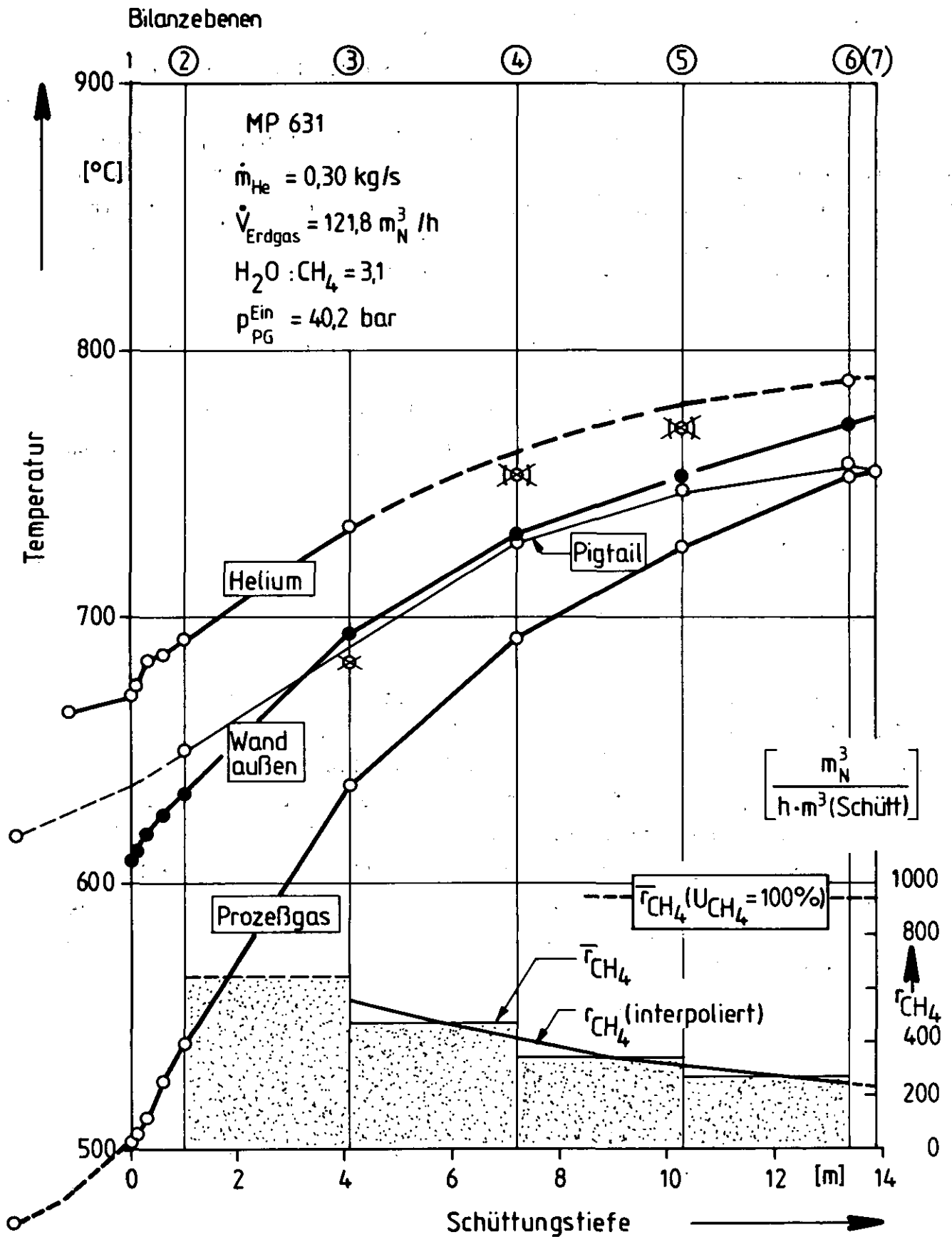


Abb.16 : Temperaturen und Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{CH}_4}$  über der Spaltrohrlänge

Druckverlust lag nahezu um den Faktor 20 höher (11,7 bar bei MP 620).

Abbildung 17 zeigt Druckprofile, die bei Variation der wichtigsten Einflußgrößen erhalten wurden. Man erkennt, daß der Druckverlust mit steigendem Durchsatz und abnehmendem Absolutdruck zunimmt. Längs des Spaltrohres nimmt der Druckabfall wegen der größer werdenden Strömungsgeschwindigkeit (Molzahl- und Temperaturzunahme, Druckabnahme) zu.

Abbildung 18 zeigt für alle Meßpunkte die Druckabfälle zwischen 2,5 und 11,8 m Schüttungstiefe, angedeutet durch die schraffierten bzw. punktierten Bereiche. Man erkennt, daß der Druckabfall in guter Näherung proportional zum Quadrat des Feedgasstromes und umgekehrt proportional zum Absolutdruck ist. Der Einfluß der Spaltendtemperatur ist gering.

### 5.3 Molenströme

#### 5.3.1 Äthan-Umsatz

Das Erdgas enthält 4,33 mol% höhere Kohlenwasserstoffe, davon 3,33 mol% Äthan. Dieses läßt sich noch gut analysieren, wie das Chromatogramm in Abbildung 19 zeigt. Die Umsetzung der höheren Kohlenwasserstoffe erfolgt sehr viel schneller als die des Methans. Abbildung 20 zeigt, daß der Äthan-Umsatz nach 1 m der Reaktionszone bereits ca. 30% beträgt bei einer Prozeßgas-Eintrittstemperatur von 500 °C und sogar ca. 40% nach Temperaturanhebung auf 550 °C. Andere Prozeßparameter haben keinen signifikanten Einfluß auf die Zunahme des Äthan-Umsatzes über der Rohrlänge. Nach 4,1 m ist Äthan nahezu vollständig abgebaut.

#### 5.3.2 Methan-Umsatz und Abstand zum Gleichgewicht

Beim Überstreichen des weiten Parameterfeldes wurde sowohl ein hoher als auch ein extrem niedriger Methanumsatz  $U_{CH_4}$  erzielt (Definition:

$$U_{CH_4} = (1 - \dot{n}_{CH_4} / \dot{n}_{CH_4}^{ein}) \cdot 100\%):$$

$$MP\ 638 \quad U_{CH_4} = 88,9\%$$

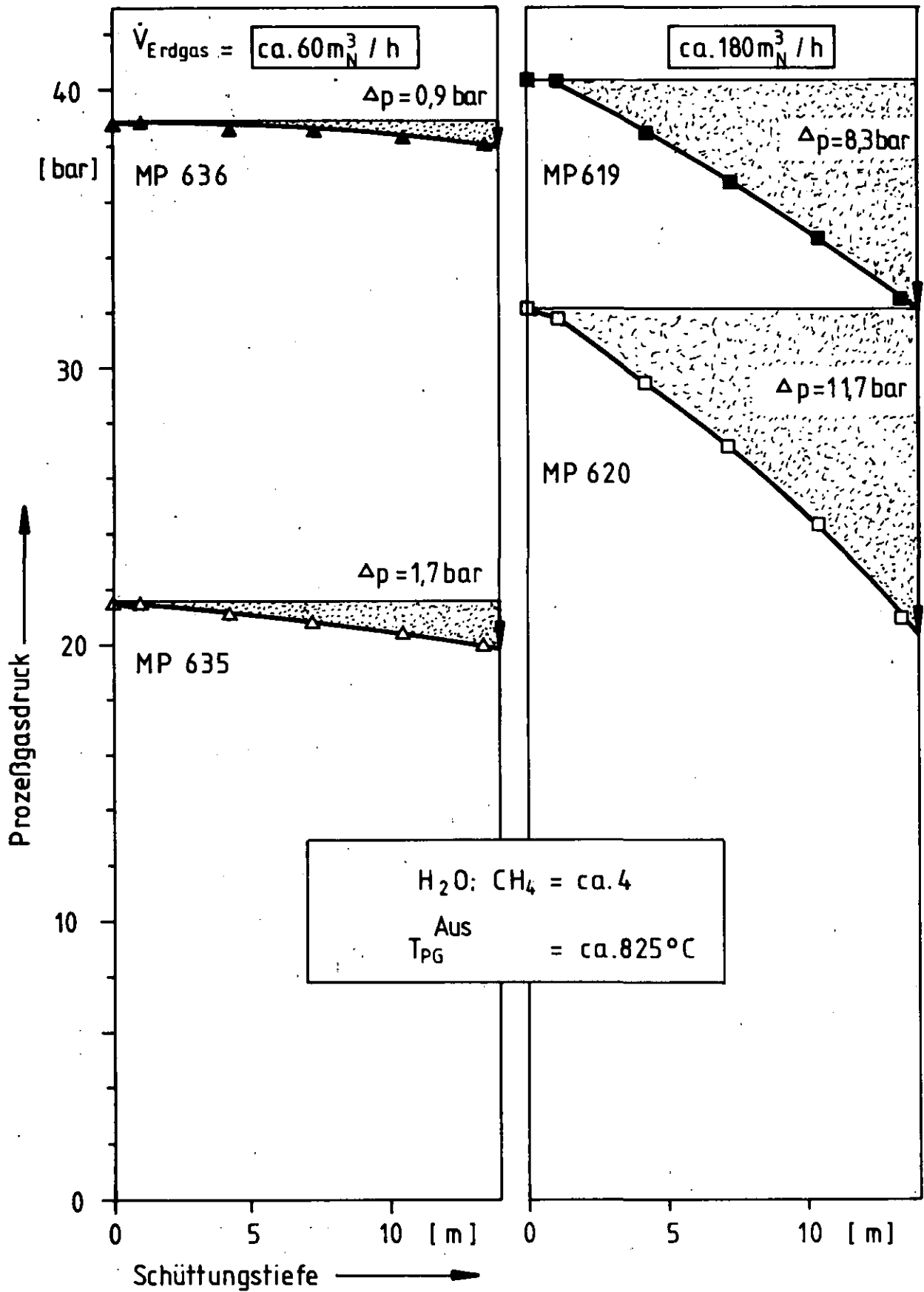


Abb. 17 : Druckprofile des Prozeßgases

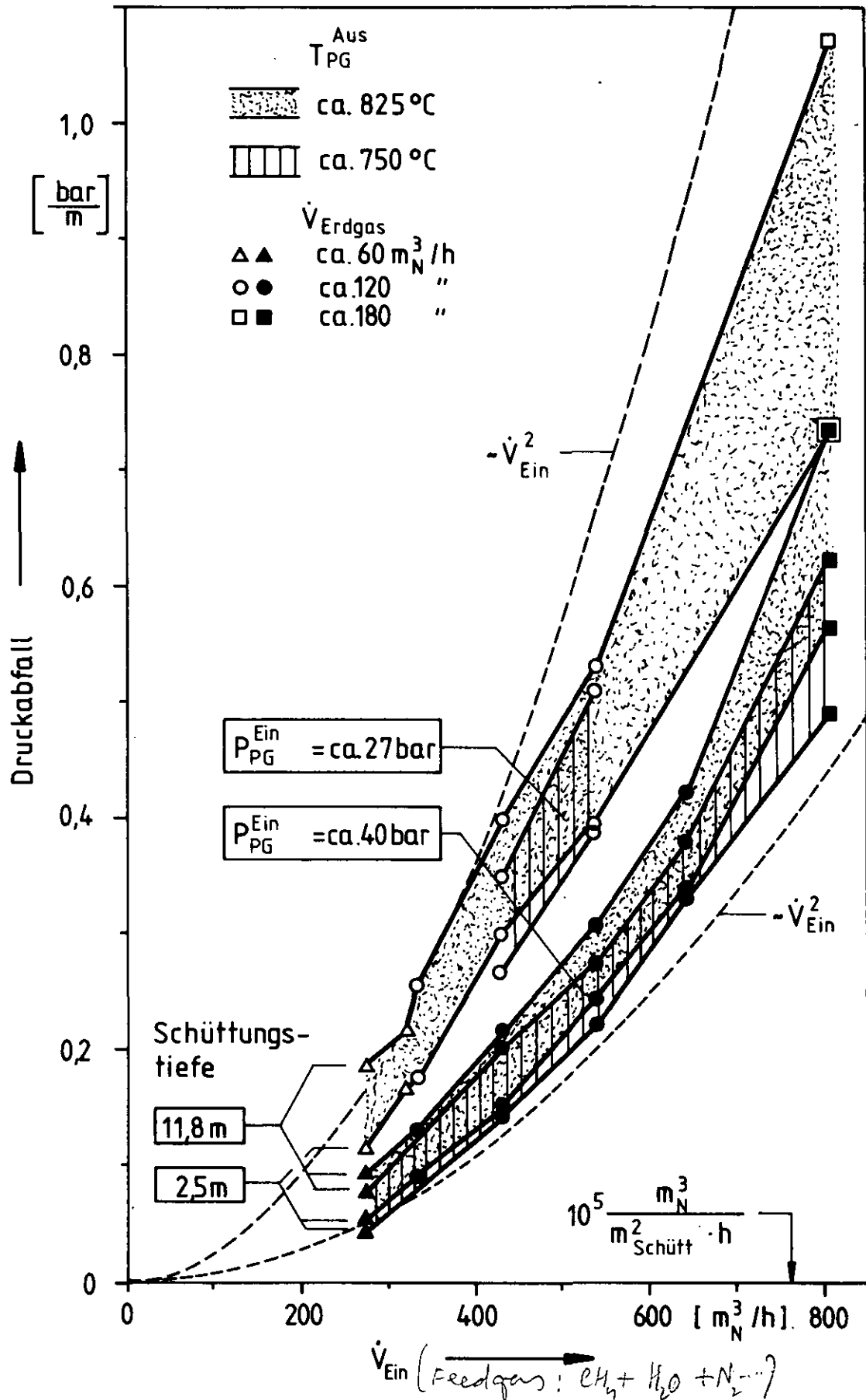
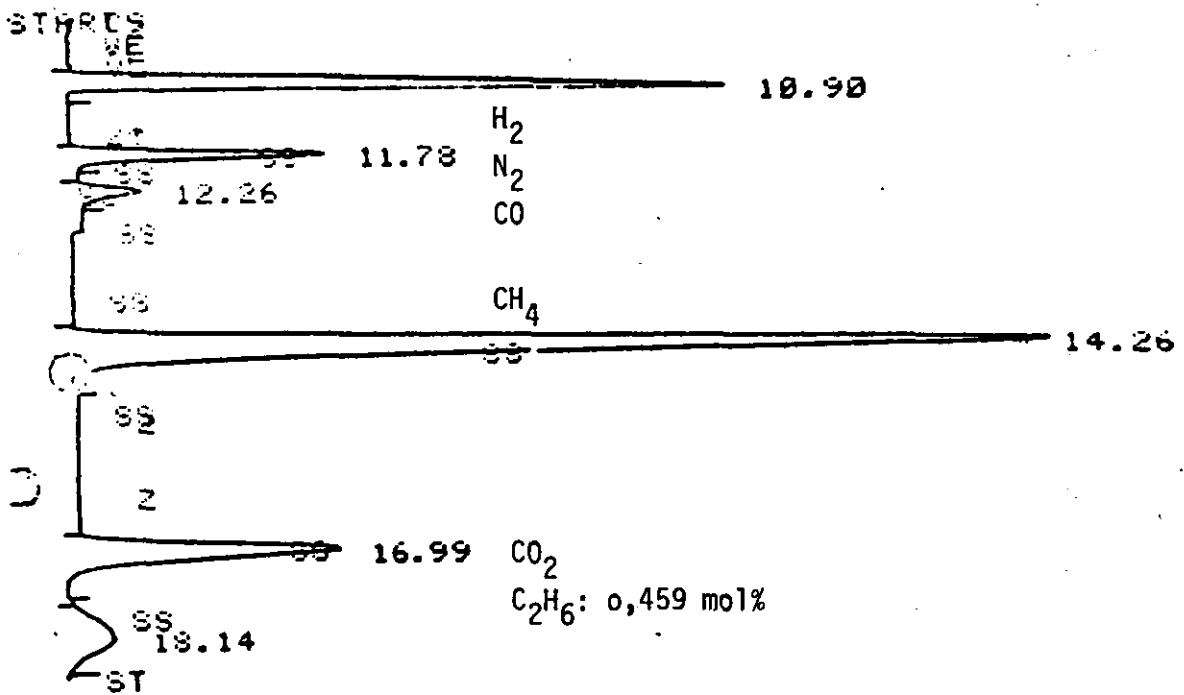


Abb.18 : Druckabfall in Abhängigkeit von Durchsatz, Eintrittsdruck und Schüttungstiefe



HP RUN # 214  
INPUT 2  
NORM

APR/08/81

TIME 13:12:49

RT	EXP RT	AREA	CHL #	WT
10.90	10.84	603100	4	49.997
11.78	11.74	6289	5	5.582
12.26	12.25	1975	2	1.675
14.26	14.20	94200	(R) 1	30.730
16.99	17.07	13110	3	11.456
18.14	18.07	4131	6	0.459

Abb. 19: Chromatogramm des Meßpunktes 64o, Bilanzebene 3  
(4,1 m nach Schüttungseintritt)



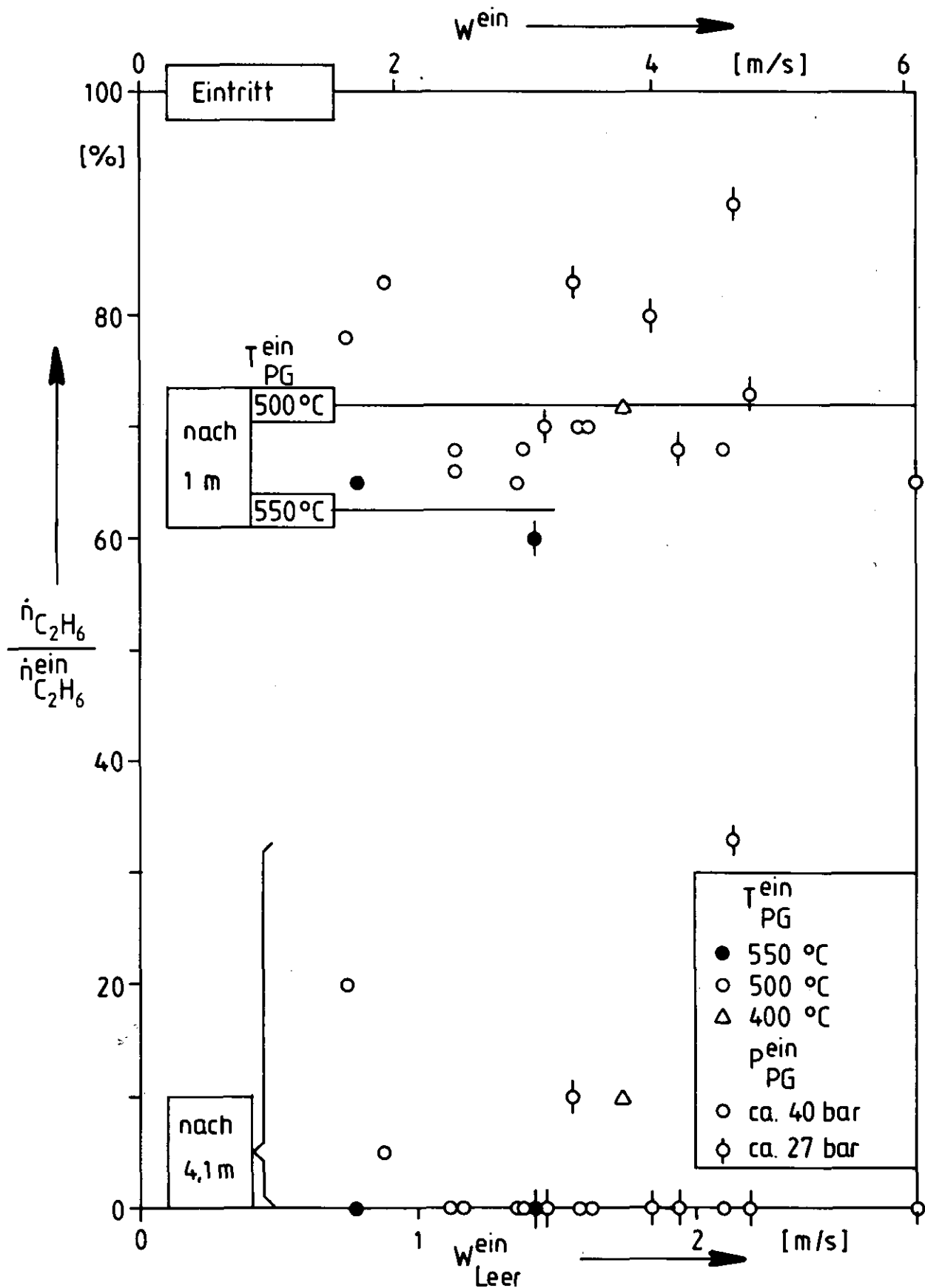


Abb. 20: Umsetzung des Äthans auf den ersten Metern der Schüttung

$$\text{MP 631} \quad U_{\text{CH}_4} = 39,7\%$$

Für diese beiden Fälle sind in Abbildung 21 und 22 die Normvolumenströme über der Spaltrohrlänge dargestellt.

Der Abbau des Methans erfolgt am Anfang stärker als am Ende. Entsprechend fällt die Reaktionsgeschwindigkeit  $r_{\text{CH}_4}$  (in den meisten Fällen angenähert linear) über der Rohrlänge ab (s. Abb. 15 und 16). Besonders augenfällig ist, daß bei einem  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ -Verhältnis von 5 und auch noch bei 3 nur ein geringer Anteil des eingesetzten Wassers wegreaktiert. Das Überschuß-Wasser macht in beiden Fällen etwa die Hälfte des Produktgases aus.

Die zusammenfassenden Darstellungen in Abb. 23a und b lassen erkennen, in welchem Maße der Methanumsatz von den Einflußgrößen

- $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ -Verhältnis
- Erdgas-Durchsatz
- Prozeßgastemperatur und
- Prozeßgasdruck

abhängt.

Bemerkenswert ist, daß trotz Erhöhung des Durchsatzes um das 3-fache beim  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ -Verhältnis 4,2 keine signifikante Abhängigkeit vom Prozeßgas-durchsatz zu verzeichnen ist. Der Grad der Annäherung an das Gleichgewicht hängt praktisch nur von der Prozeßgastemperatur ab. Bei der Spaltendtemperatur (825 bzw. 750 °C) ist der gemessene Umsatz nur 1 - 2,5%-absolut geringer als der jeweilige Gleichgewichtsumsatz (siehe auch Abb. 24 und 25).

Oft wird der "Approach" (hier bezüglich des Methan-Umsatzes) als Über-temperatur gegenüber der Gleichgewichtstemperatur des Prozeßgases in Kelvin angegeben. Gemäß der Steigung der Kurven  $U_{\text{CH}_4} = f(T)$  in Abbildung 23b gilt näherungsweise zwischen 700 und 825 °C:

1%-abs. Umsatzzunahme bei ca. 4 K Temperatur-  
erhöhung

d.h. nicht-aber  
die reactions-  
geschwindigkeit  
über Rohrlänge !!

(\*) Gleichgewichtskonzentration von Methan  
am Spaltrohrende ist von Prozeßgas-  
durchsatz nicht abhängig!!

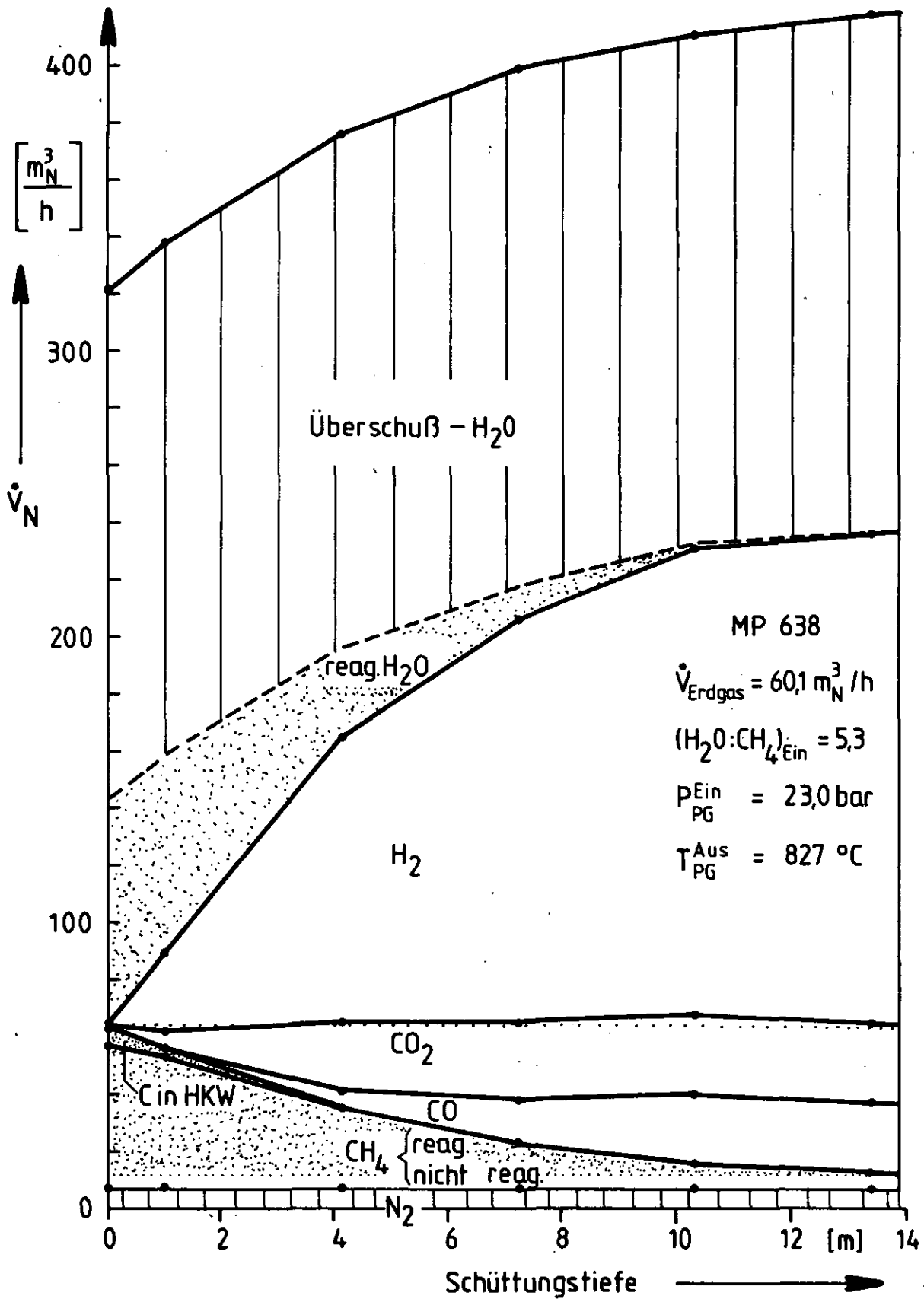


Abb.21 : Normvolumenströme über der Spaltrohlänge

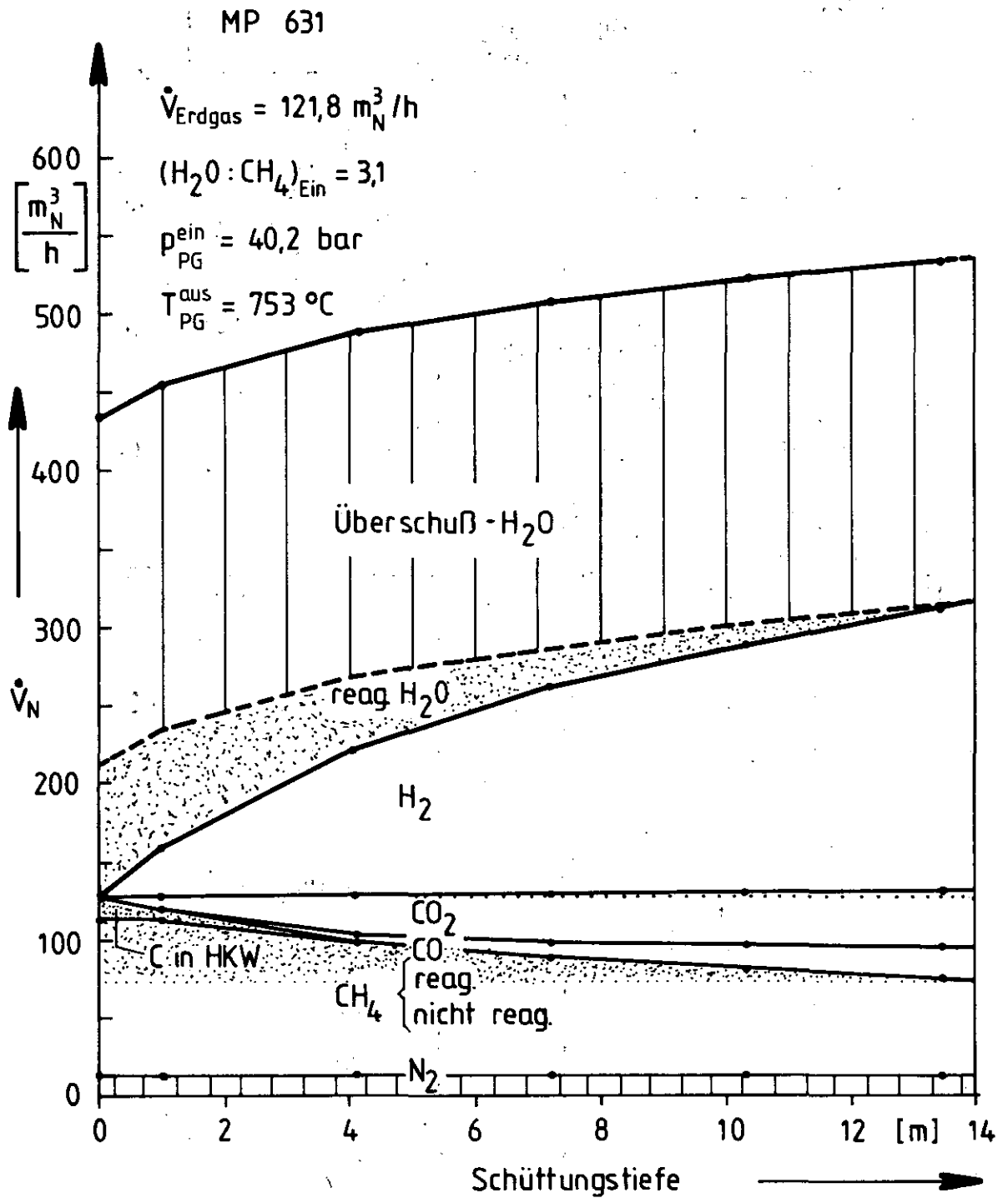


Abb.22: Normvolumenströme über der Spaltrohlänge

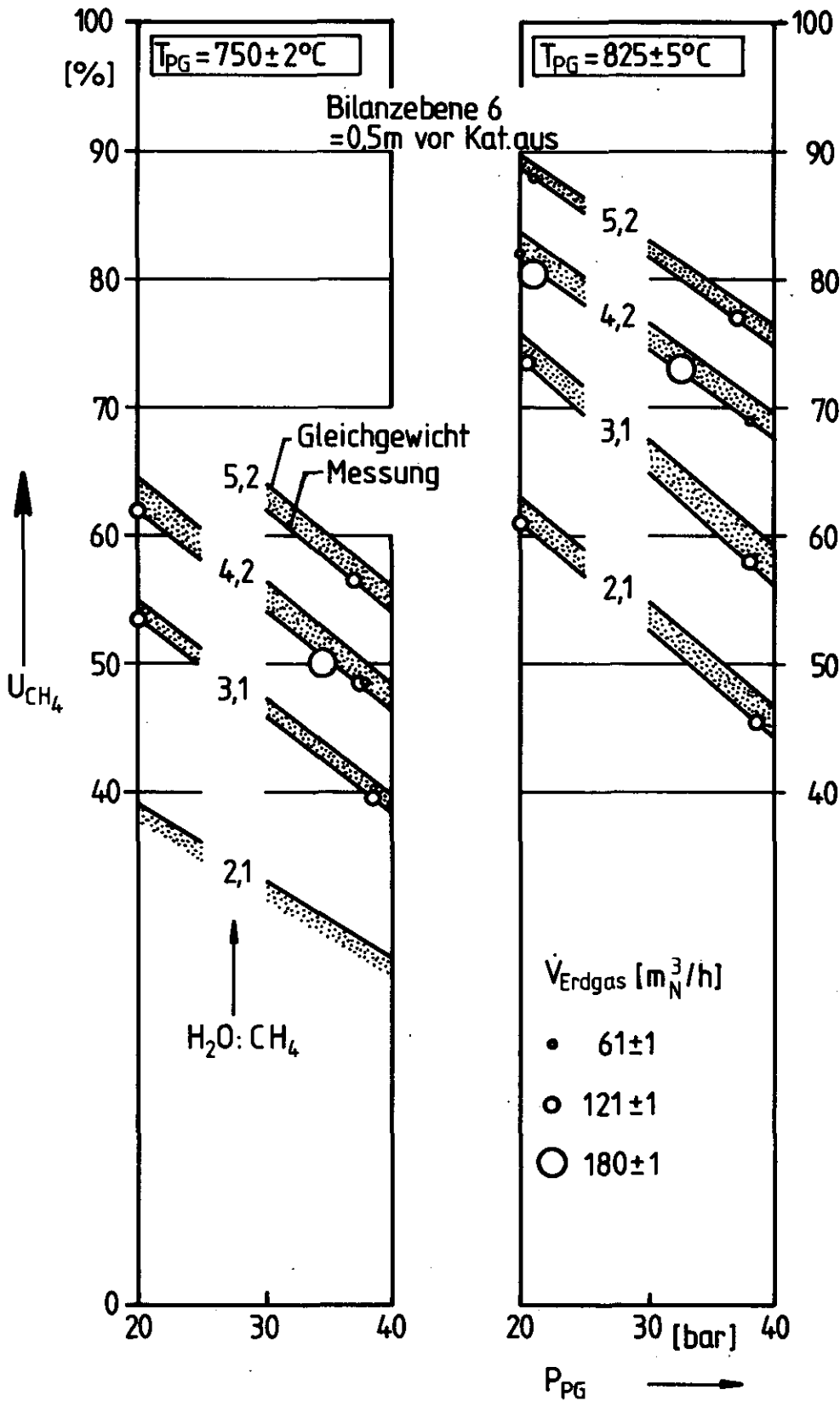


Abb.23a: Methan-Umsatz in Abh. von Temp., Druck,  $H_2O : CH_4$  und Erdgasmenge

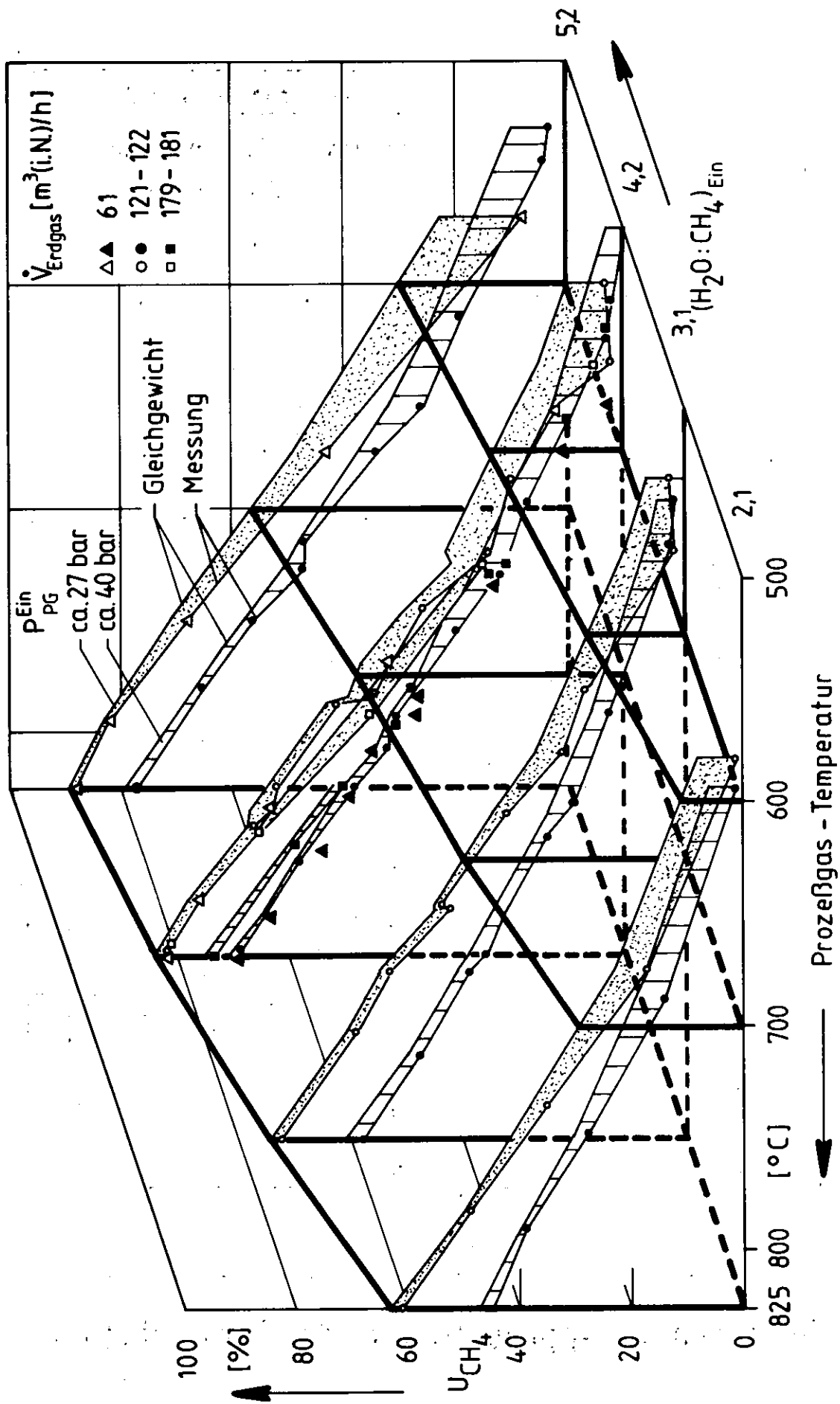


Abb.23 b: Methan-Umsatz in Abh. von Temp., Druck und H<sub>2</sub>O:CH<sub>4</sub>-Molverhältnis

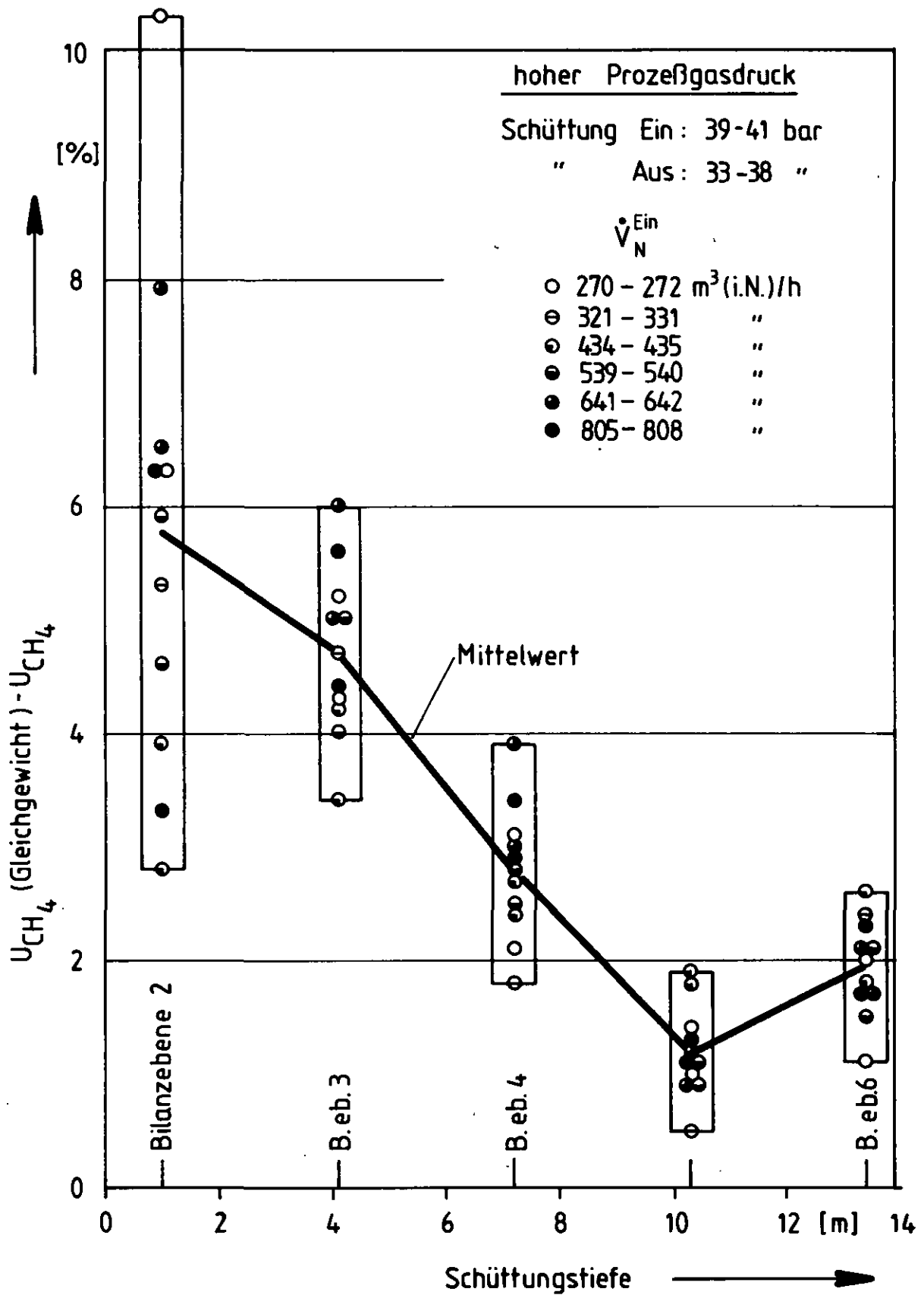


Abb.24 : Umsatz - Approach über der Spaltrohlänge

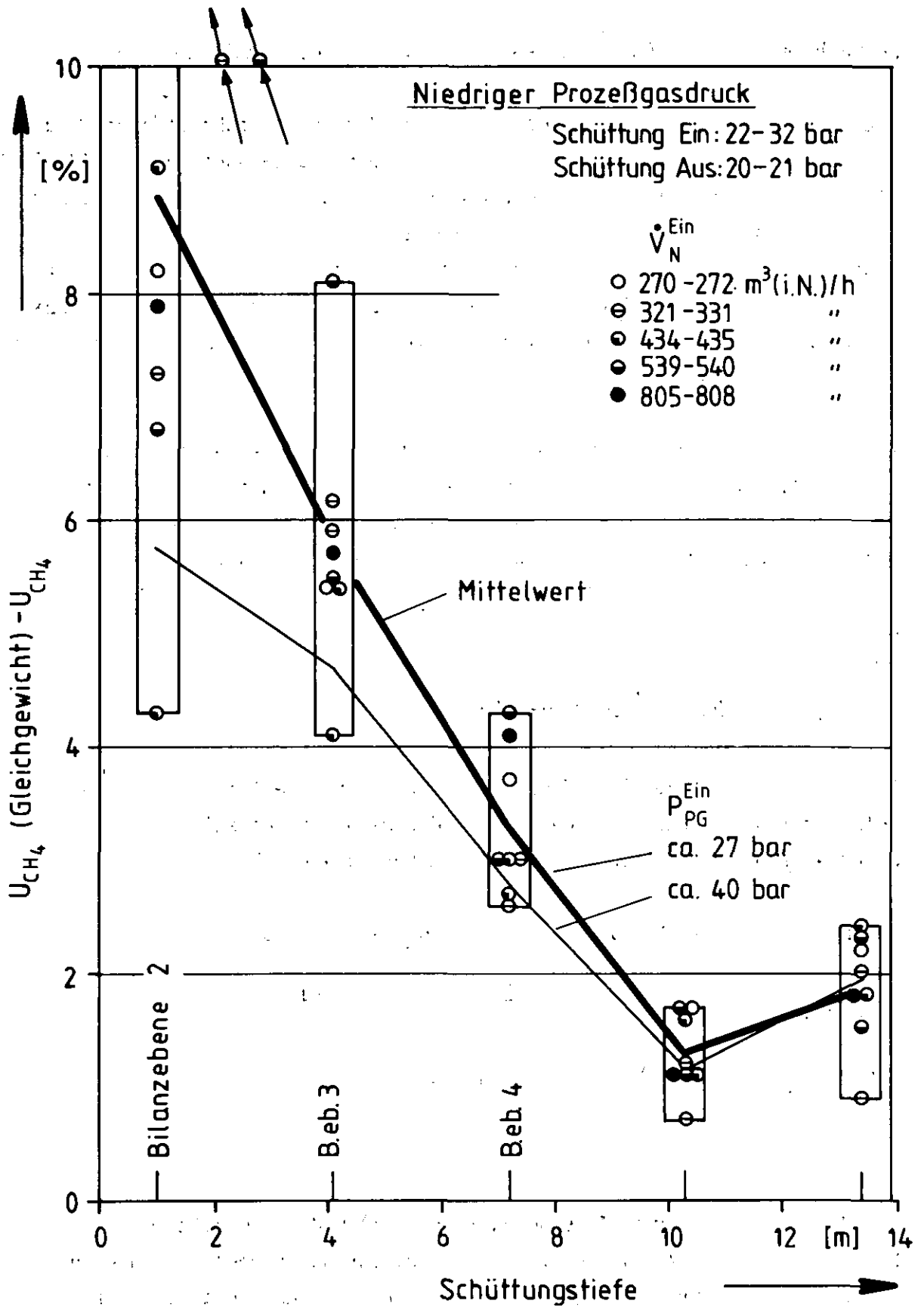


Abb. 25: Umsatz-Approach über der Spaltrohrlänge



Demnach beträgt der Temperatur-Approach am Ende der Schüttung 4 bis 10 K.

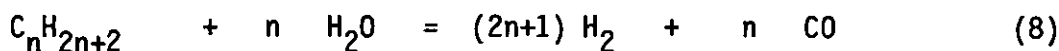
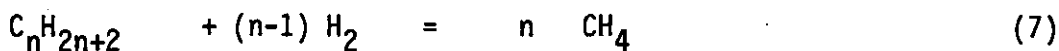
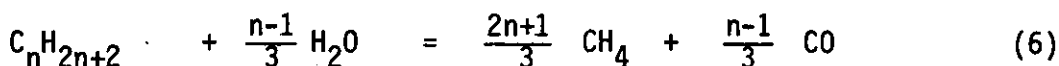
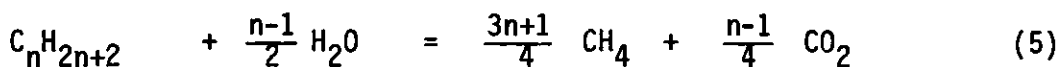
Diese Angaben beziehen sich auf Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K$  für die Reformierungsreaktion (2), die in Form einer Gleichung von CAUWENBERGHE /6/ angegeben werden. Die Literaturbandbreite läßt sich nach den Angaben in /7/ abschätzen. Die Streuung der  $K_p$ -Werte nach drei weiteren Quellen, ausgedrückt durch die Temperaturänderung, die den gleichen  $K_p$ -Wert liefert wie hier benutzt, beträgt  $\pm 3$  K im hier interessierenden Temperaturbereich zwischen 500 und 825 °C. Dies ist auch die Unsicherheit bei der Berechnung der Gleichgewichtstemperatur.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im untersuchten Bereich für das Produktgas ein Umsatz-Approach von 1 bis 2,5%-abs. entsprechend einem Temperatur-Approach von 4 bis 10 K erreicht wurde, wobei eine Unsicherheit der Gleichgewichtsberechnung von  $\pm 3$  K in Rechnung zu stellen ist.

## 6. Versuchsauswertung

### 6.1 Kinetik der Äthan-Reformierung

Die Molenstromabnahme der höheren Kohlenwasserstoffe läßt sich, wenn die Molenstromänderungen der anderen Moleküle nicht festgelegt sind, formal durch verschiedene Reaktionsgleichungen beschreiben /7/.



Die Reaktionen (5) und (7) sind exotherm, (6) und (8) endotherm. Die Reaktionsenthalpien sind in /7/ angegeben. Daraus ergeben sich die bei einer Zerlegung der im Erdgas enthaltenen höheren Kohlenwasserstoffe nach einer bestimmten Reaktionsgleichung auftretenden Temperaturänderungen (im EVA I-Experiment überlagert von Aufheizung und  $CH_4$ -Umsetzung). Diese sind

für verschiedene Dampf-/Kohlenstoffverhältnisse ebenfalls in /7/ angegeben. Für typische Bedingungen liegen diese Temperaturänderungen zwischen ca. + 20 und - 100 grad.

SUZUKI et al. /11/ fanden beim Steam-Reforming von Naphtha, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Naphtha-Crackung einer einfachen Beziehung folgt:

$$R_1 = k_1 \cdot p_{C_nH_m} \quad (9)$$

Abbildung 20 läßt erkennen, daß die Beschreibung der EVA I-Ergebnisse einen Zusatzterm erfordert. Die Variation der Strömungsgeschwindigkeit ergibt nämlich ~~keine~~ <sup>x</sup>signifikante Änderung des Verlaufs des Äthan-Umsatzes über der Spaltrohlänge. Dies bedeutet, daß

- eine Verdoppelung des Feedgasstroms auch eine Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat und
- eine Druckreduktion auf die Hälfte und damit Halbierung der Partialdrücke keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Dieser Befund führt zu dem Schluß, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in dem hier untersuchten Bereich auch direkt proportional zur Strömungsgeschwindigkeit ist.

$$r_{C_2H_6} \sim w \quad (10)$$

Die Versuchsauswertung liefert schließlich:

$$r_{C_2H_6} = k(T, w, \epsilon) \cdot p_{C_2H_6} \quad (11)$$

$$k(T, w, \epsilon) = \frac{V_{Kat}}{V_{Schütt}} \cdot k_0 \cdot w \cdot e^{-\frac{30 \text{ kJ/mol}}{RT}} \quad (12)$$

$$k_0 = 20 \ 000 \frac{\text{Nm}^3}{\text{m}^3_{Kat} \cdot \text{h} \cdot \text{bar} \cdot \text{m/s}} \quad (13)$$

$$V_{Kat}/V_{Schütt} = (1 - \epsilon) \cdot \text{m}^3_{Kat}/\text{m}^3_{Schütt} \quad (14)$$

$$(V_{Schütt} = V_{Spaltrohr} = V_{Kat} + V_{Lücken})$$

## 6.2 Kinetik der Methan-Reformierung

In Betracht gezogen werden die Reaktionen



Für die formale Beschreibung der Molzahländerungen werden üblicherweise die Gl. (15) und (17) gewählt. Unabhängig davon kommt für die Aufstellung einer Kinetikbeziehung für die  $\text{CH}_4$ -Umsetzung zunächst einmal auch Gl. (16) in Betracht.

Der Ansatz für die Reaktionsgeschwindigkeit bei heterogen katalytischen Reaktionen lautet allgemein /8/

$$r = \text{Kinetikterm} \cdot \frac{\text{Potentialterm}}{\text{Adsorptionsterm}} \quad (18)$$

In unserem Falle ist der Reaktionsmechanismus (Adsorption, Reaktion, Desorption) noch nicht eindeutig geklärt. Die verschiedenen in Frage kommenden Reaktionsmechanismen führen zu einer Fülle komplizierter Beziehungen, die die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionsschritte und der Ad- und Desorption als unbekannte Parameter enthalten (Hougen-Watson-Gleichungen unter Annahme einer Langmuir'schen Adsorptions-Isotherme) /3/. Hinzu kommt noch, daß der experimentell beobachtete Reaktionsverlauf eine Überlagerung des Reaktionsgeschehens an der Katalysatoroberfläche (in den Poren) und des Stofftransportes Gasstrom/Poren ist. In Anbetracht dieser Komplexheit der Vorgänge wurde versucht, die Meßergebnisse durch eine möglichst einfache formalkinetische Beziehung in befriedigender Weise zu korrelieren.

Bei Vernachlässigung eines Adsorptionsterms kann die Randbedingung  $r_{\text{CH}_4} = 0$  bei Erreichen des Gleichgewichts (Gleichgewichtsbremse) durch einfache Gleichungen erfüllt werden. Ausgehend von Gl. (15) können die Ansätze

$$r_{\text{CH}_4} = k \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot \text{Bremsterm} \quad (19)$$

$$r_{\text{CH}_4} = k_{12} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{Bremsterm} \quad (20)$$

$$\text{Bremsterm} = 1 - p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3 / p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} K_p \quad (21)$$

und ausgehend von Gl. (16) die Ansätze

$$r_{\text{CH}_4} = k_{21} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot \text{Bremsterm}_2 \quad (22)$$

$$r_{\text{CH}_4} = k_{22} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot \text{Bremsterm}_2 \quad (23)$$

$$\text{Bremsterm}_2 = 1 - p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}^4 / p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 K_p^{(2)} \quad (24)$$

formuliert werden. Stofftransporteinflüsse sind hierbei in die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  mit einbezogen.

Aus den  $\text{CH}_4$ -Normvolumenströmen an den Bilanzebenen lassen sich die mittleren Reaktionsgeschwindigkeiten  $\bar{r}_{\text{CH}_4}$  in den Ebenenabschnitten ermitteln. Allerdings ist der so zwischen Ebene 2 und 3 ermittelte Wert möglicherweise zu klein, da aus den höheren Kohlenwasserstoffen z.B. entsprechend



neu gebildetes Methan unberücksichtigt bleibt. Deshalb wurde die Auswertung auf den Rohrabschnitt zwischen Bilanzebene 3 und 6 beschränkt. Wie Abbildung 26 zeigt, fällt  $r_{\text{CH}_4}$  in den meisten Fällen annähernd linear über der Rohrlänge ab. Die lineare Interpolation (für  $r_{\text{CH}_4}$  an den Mitten der Ebenenabschnitte wurde der jeweilige Mittelwert  $\bar{r}_{\text{CH}_4}$  eingesetzt) führt jedoch in einigen Fällen zu einem großen relativen Fehler in  $r_{\text{CH}_4}$  an Bilanzebene 6, und zwar bei der kleinsten Erdgasmenge sowie bei MP 620 und 640.

Wie im Folgenden gezeigt wird, können die Meßergebnisse bereits mit dem einfachen Ansatz (19), der in ähnlicher Weise von GROVER /9/ verwendet wurde, gut korreliert werden. Die Werte des entsprechenden Bremsterms an den Bilanzebenen 3 bis 6 sind in Abbildung 27 wiedergegeben. Die  $K_p$ -Werte wurden nach /6/ berechnet. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  ist in

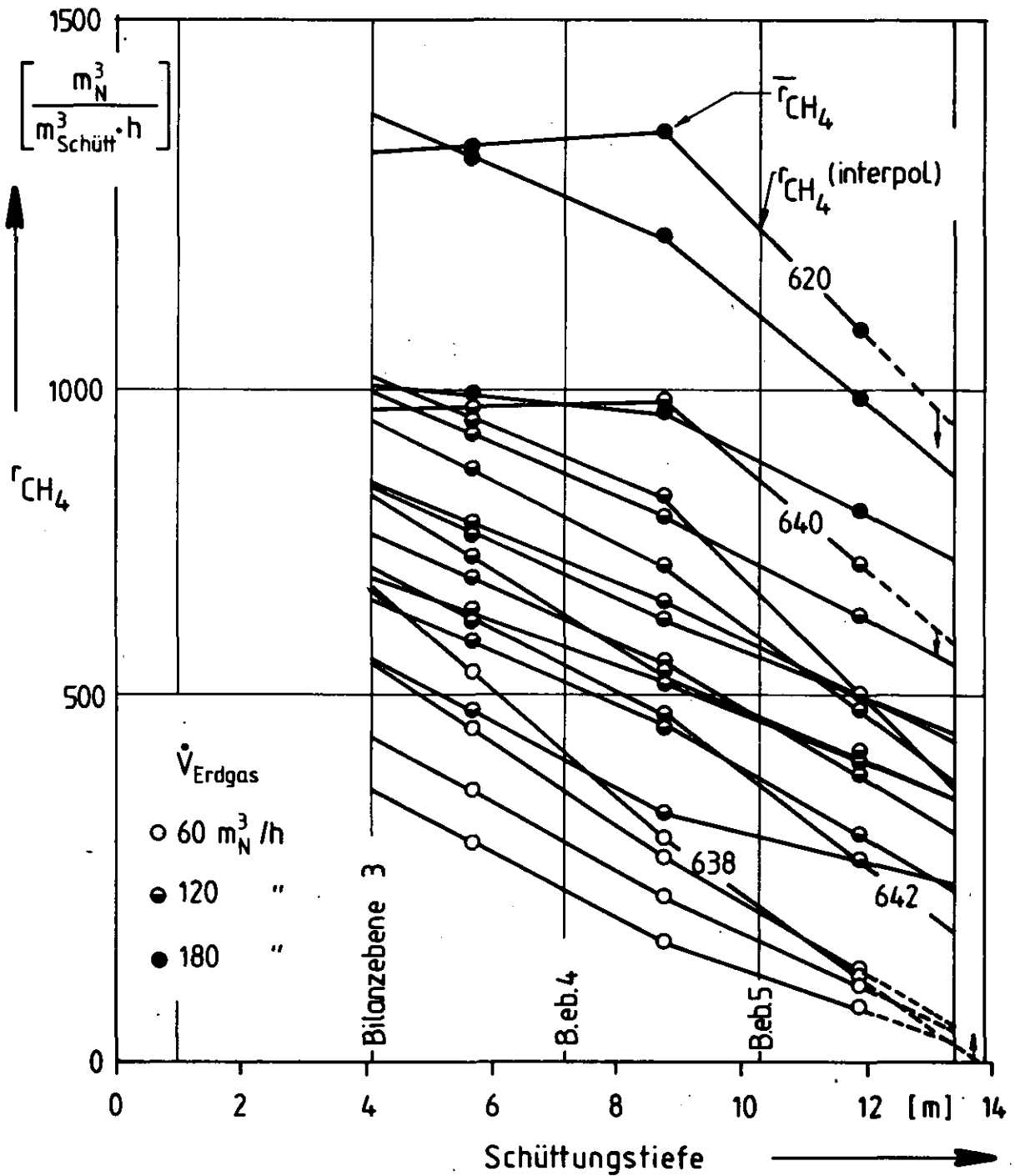


Abb.26 : Reaktionsgeschwindigkeiten  $r_{CH_4}$  über der Spaltrohlänge

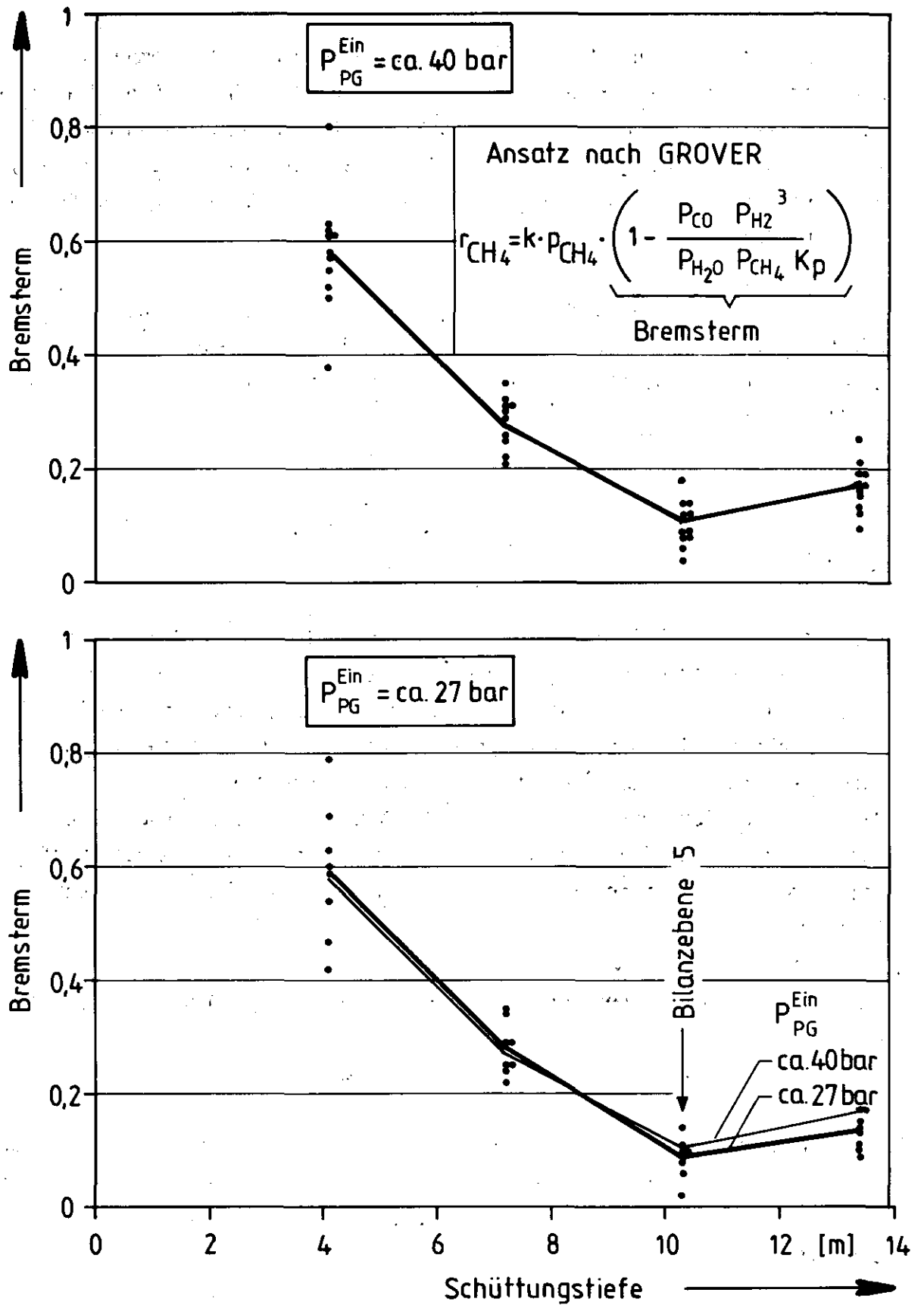


Abb.27: Werte des Bremsterms über der Spaltrohrlänge

den Abbildungen 28 und 29 in Abhängigkeit von der Prozeßgastemperatur mit der Feedgasmenge als Parameter für den hohen bzw. niedrigen Prozeßgasdruck dargestellt. Die herausfallenden eingeklammerten Werte an Bilanzebene 5 müssen als zu hoch angesehen werden, da der Bremsterm hier sehr kleine Werte von ca. 0,05-0,15 mit entsprechend großem relativen Fehler aufweist (s. Abb. 27).

Bemerkenswert ist die starke Abhängigkeit vom Prozeßgasdurchsatz. Dieser Effekt läßt sich einheitlich beschreiben, wenn man  $k$  über der Strömungsgeschwindigkeit  $w$  mit der Temperatur als Parameter aufträgt. Man entnimmt Abbildung 30

$$k \sim w - 1,5 \text{ m/s} \quad (26)$$

im untersuchten Parameterbereich.

Für diesen Sachverhalt bietet sich folgende Erklärung an. Die beobachtete chemische Umsetzung setzt sich zusammen aus Reaktions- und Transportprozessen. Die Reaktionsprozesse sind von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängig, ebenso die inneren Transportvorgänge. Analog den Mechanismen beim Wärmeübergang ist jedoch der äußere Transportwiderstand, der durch den als Diffusionsbarriere wirkenden Film an der äußeren Katalysatoroberfläche zustande kommt, strömungsabhängig. Verringerung der Strömungsgeschwindigkeit führt zu stärkerer Filmbildung und somit zu größerer Transporthemmung.

Die Annahme einer Temperaturabhängigkeit nach einem Arrheniusgesetz liefert

$$k \sim \exp \left( - \frac{E}{RT} \right), \quad E = - 73,5 \text{ kJ/mol} \quad (27)$$

Auch die mit einem größeren Fehler behafteten  $k$ -Werte bei hoher Temperatur zeigen noch deutlich dieselben Abhängigkeiten (siehe Abb. 31). Somit gilt in dem hier ausgewerteten Parameterbereich (Prozeßgastemperatur ca. 600-825 °C) der Ansatz (19)

$$r_{\text{CH}_4} = k \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot \text{Bremsterm} \quad (28)$$

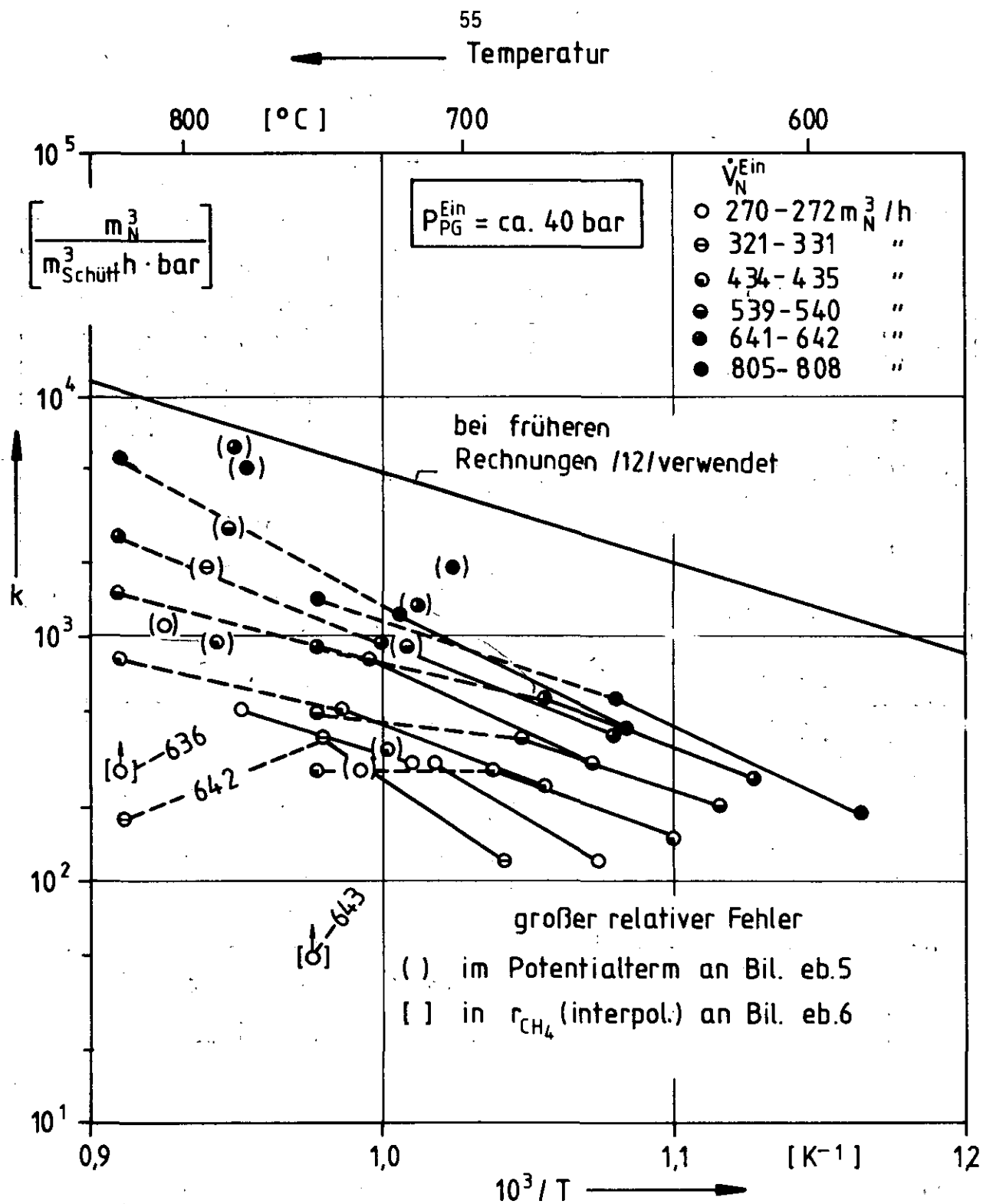


Abb.28 : Kinetikterm in Abhängigkeit von Temperatur und Durchsatz



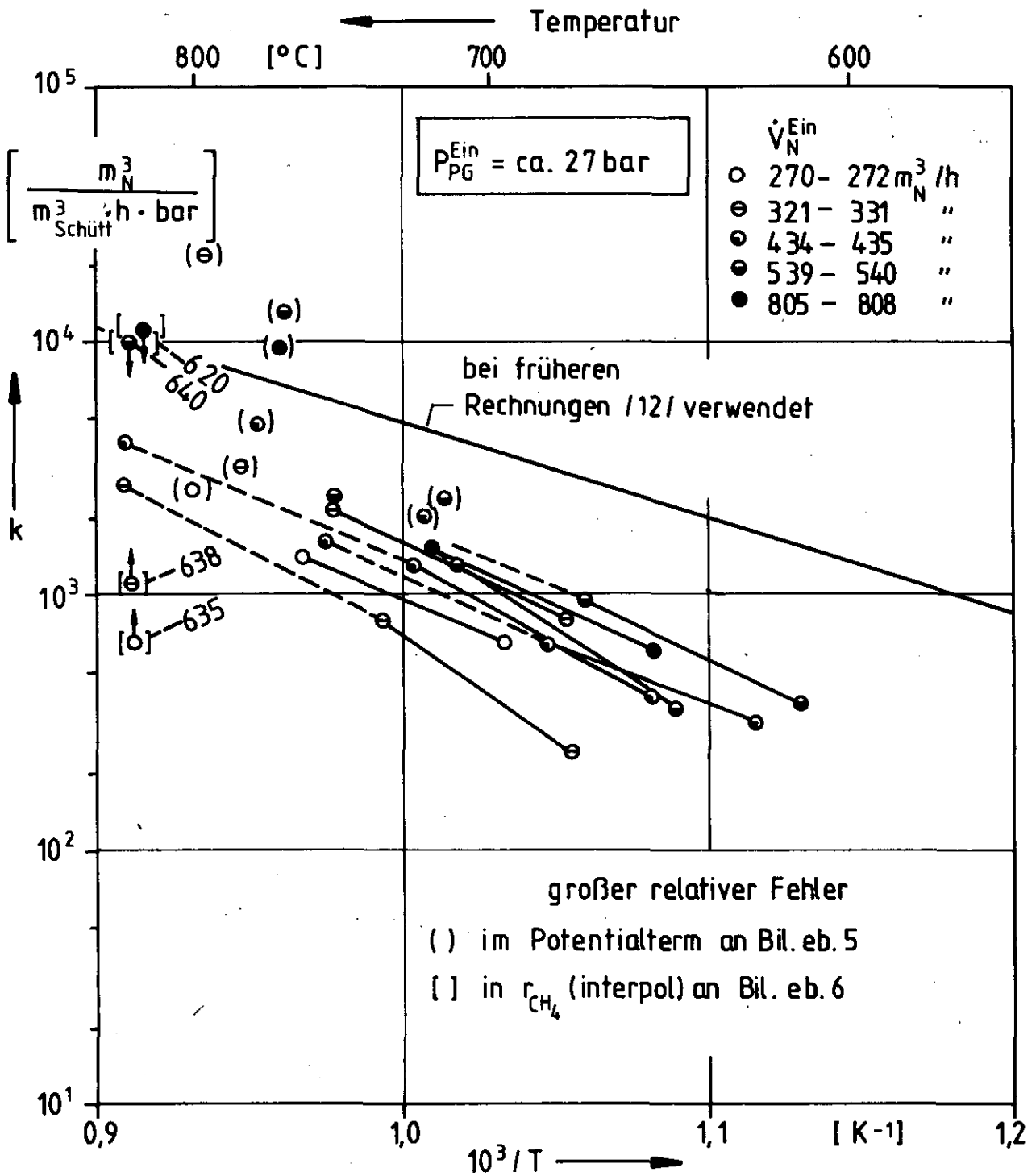


Abb.29 : Kinetikterm in Abhängigkeit von Temperatur und Durchsatz

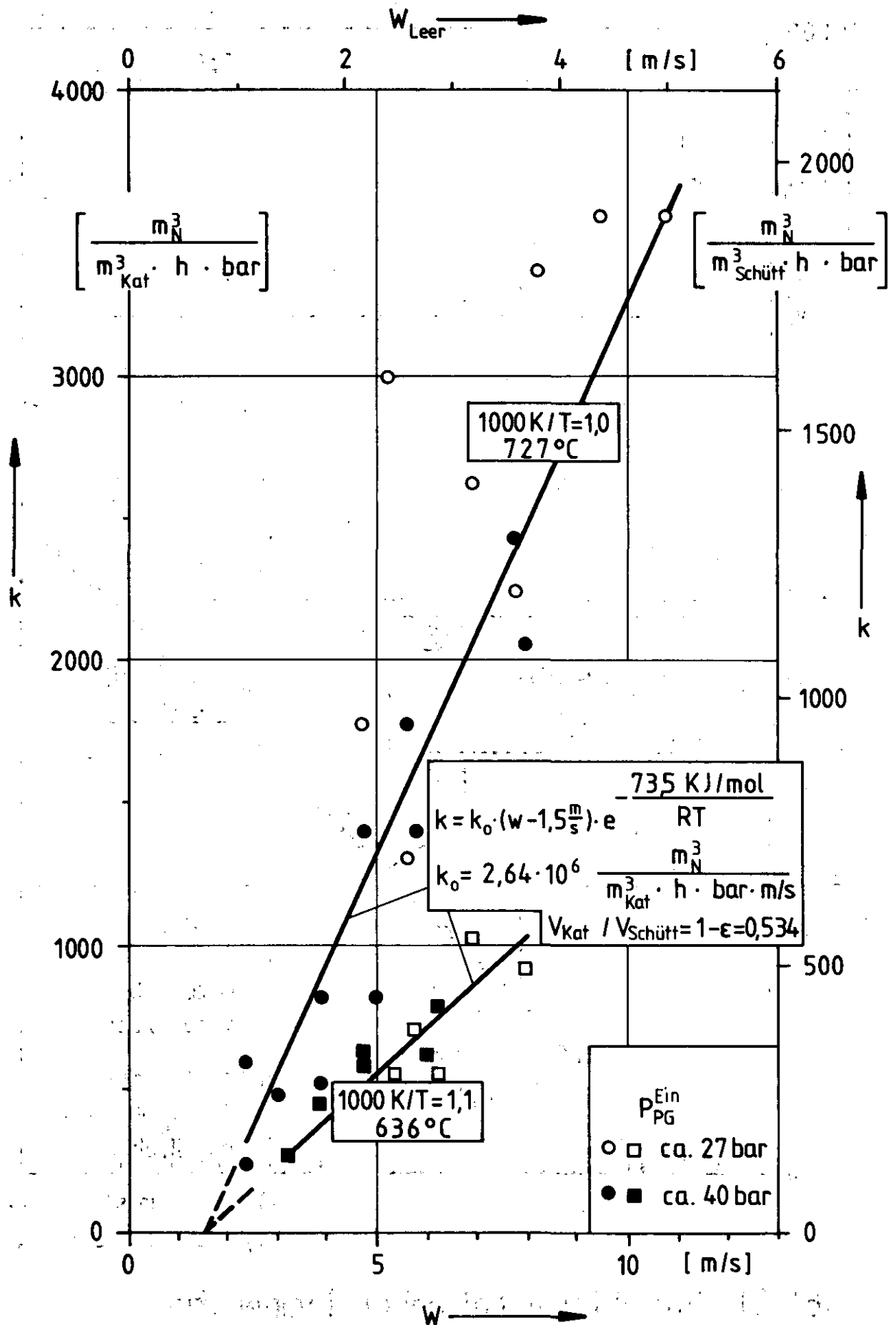


Abb.30 : Kinetikterm als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit und Temperatur

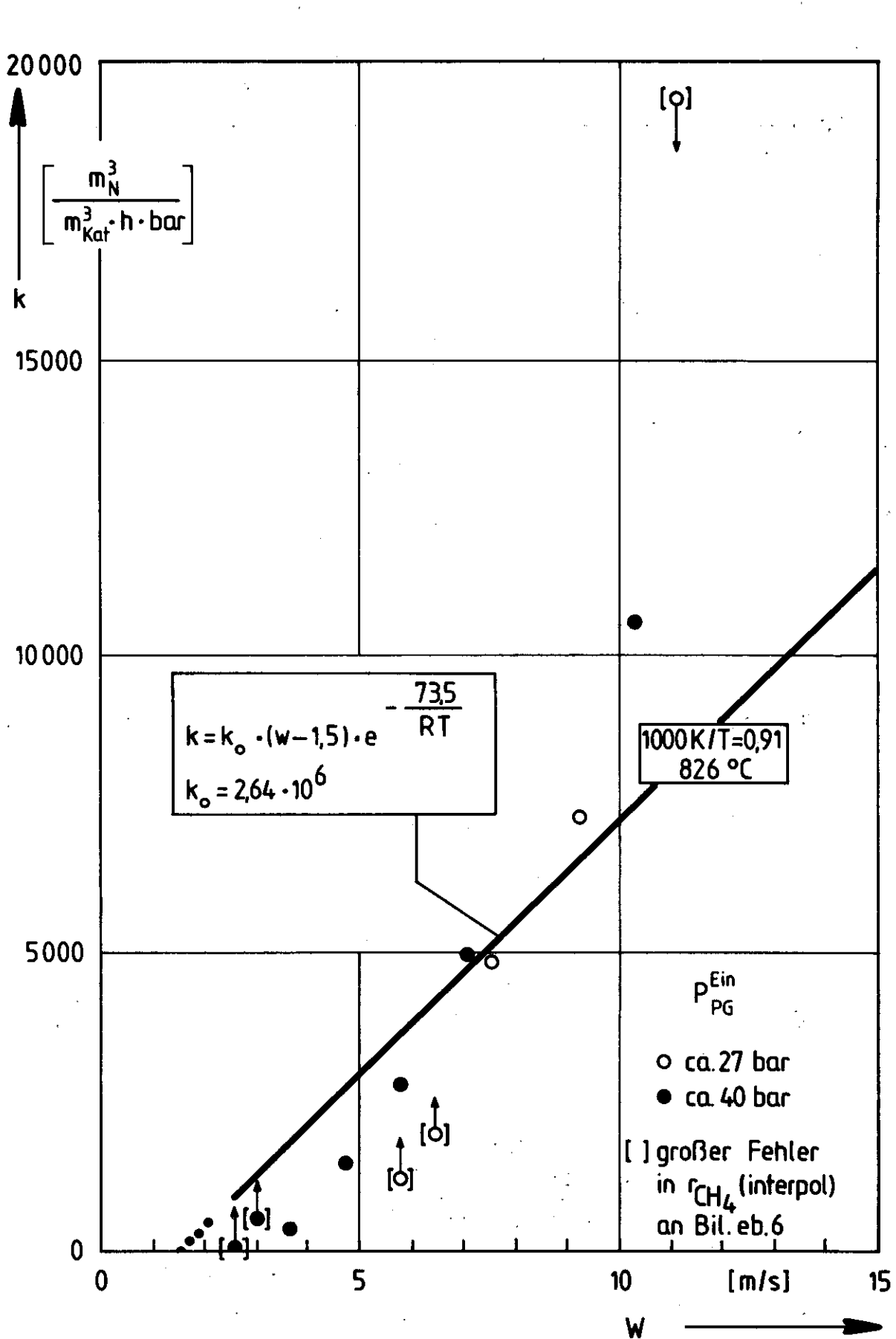


Abb.31: Kinetikterm bei hoher Temperatur

$$k = k_0 \cdot (w - 1,5 \text{ m/s}) \cdot \exp \left( - \frac{73,5 \text{ kJ/mol}}{RT} \right) \quad (29)$$

$$k_0 = 2,64 \cdot 10^6 \text{ m}_N^3 / (\text{m}_N^3 \text{ Kät} \cdot \text{h} \cdot \text{bar} \cdot \text{m/s}) \quad (30)$$

Bisher wurde die Anwendbarkeit der Ansätze (20), (22) und (23) noch nicht im einzelnen untersucht.

Wegen der Gültigkeit von Beziehung (28)-(30) über einen großen Temperaturbereich ist zu vermuten, daß eine Extrapolation von 600 °C bis 500 °C (Eintritt Schüttung) noch zu keinem nennenswerten Fehler führt. Diese Annahme läßt sich bei einem Versuchslauf mit EVA-ADAM-Kreislaufbetrieb überprüfen, weil das Prozeßgas dann keine höheren Kohlenwasserstoffe enthält.

### 6.3 Homogene Wassergas-Reaktion

Für die Shift-Reaktion (17) wird nach wie vor angenommen, daß sie im Gleichgewicht ist. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß diesbezügliche Abweichungen in den gemessenen Gaszusammensetzungen durch unerwünschte Reaktion in den Analysenleitungen zustande kommen. Zur besseren Klärung dieser Frage sind weitere Überlegungen erforderlich.

## 7. Zusammenfassung

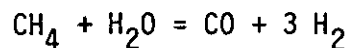
1. Im März und April 1981 wurde eine EVA I-Versuchsreihe mit einem Spaltrohr von 103 mm Innendurchmesser und ca. 14 m Länge, versehen mit einer Katalysatorschüttung aus Raschigringen und einer geraden inneren Rückführung, durchgeführt. Prozeßgasdruck, -temperatur und -durchsatz wurden in weiten Parameterbereichen variiert. Durch eine umfangreiche Meßinstrumentierung (5 komplette Meßebenen innerhalb der Schüttung) konnte der Verlauf aller den Reaktionsverlauf beschreibenden Größen mit befriedigender Genauigkeit erfaßt werden.
2. Bereits während des Versuchs wurden Fehlmessungen mit Hilfe des EVA I-Online-Auswerteprogramms, in dem umfangreiche Kontroll- und Bilanzrechnungen durchgeführt werden, erkannt, so daß die jeweiligen Meßpunkte nochmals angefahren werden konnten.

3. Das im Erdgas in einer Konzentration von ca. 3 mol% enthaltene Äthan wird nach Eintritt des Prozeßgases in die Schüttung relativ schnell umgesetzt und ist nach 4 m praktisch nicht mehr vorhanden. Die Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich beschreiben durch eine Beziehung von der Form

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = k(T, w, \epsilon) \cdot p_{\text{C}_2\text{H}_6}, \text{ wobei}$$

$$k \sim w \cdot \exp\left(-\frac{30 \text{ kJ/mol}}{RT}\right)$$

4. Für die Methan-Reformierung



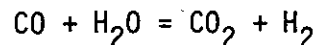
konnte durch Analyse des Reaktionsverlaufs eine Kinetikbeziehung formuliert werden ( $600^\circ\text{C} \leq T \leq 825^\circ\text{C}$ ; GIRDLER-Katalysator G-56H):

$$r_{\text{CH}_4} = k \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot \text{Bremsterm}, \text{ wobei}$$

$$k \sim (w - 1,5 \text{ m/s}) \cdot \exp\left(-\frac{73,5 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) \text{ und}$$

$$\text{Bremsterm} = 1 - p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^3 / p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} K_p$$

5. Für die Shift-Reaktion



wird Gleichgewicht angenommen.

6. Auf den ersten Metern der Schüttung weist die Prozeßgastemperatur, die in diesem Abschnitt durch die Umsetzung der höheren Kohlenwasserstoffe, die Methan-Reformierung und die Helium-Beheizung in gegensätzlicher Weise beeinflusst wird, einen steil ansteigenden praktisch linearen Verlauf auf.

7. Für die Angabe einer Kinetik der Methan-Reformierung unterhalb 600 °C und die Auswahl einer bestimmten Reaktionsgleichung der Athan-Zerlegung ist ein weiterer Versuch erforderlich, bei dem das Prozeßgas keine höheren Kohlenwasserstoffe enthält. Dies ist beim EVA - ADAM - Kreislaufbetrieb der Fall.

#### 8.- Literaturverzeichnis

- /1/ H. Hofmann  
Probleme bei der mathematischen Modellierung von Schüttschicht-Reaktoren  
Chemie-Ing.-Techn. 46 (1974) 236 ff.
- /2/ W. Grünbein  
Grundlagen der Reaktionsführung, Heterogene Gaskatalyse  
Fortschritte der Verfahrenstechnik 18 (1980) 331-346
- /3/ B. Meyer  
Reaktionskinetik der Methan-Wasserdampf-Konvertierung  
am Katalysator GIAP 3-6 N  
Dissertation, Bergakademie Freiberg, 1978
- /4/ K. Dialer, A. Löwe  
Chemische Reaktionstechnik  
C. Hanser Verlag, München, 1975
- /5/ O.A. Hougen, K.M. Watson, R.A. Ragatz  
Chemical Process Principles, Bd. 3  
Verlag Wiley, New York, 1966-1967
- /6/ A.R. van Cauwenberghe, R. Verleye  
Industrie Chimique Belge 33 (1968) 1109-1125
- /7/ H. Neis  
Rechnungen und Analysen zur Dampfreformierung  
von Methan mit Hochtemperaturreaktorwärme  
Jül-Spez-48, 1979, KFA Jülich GmbH

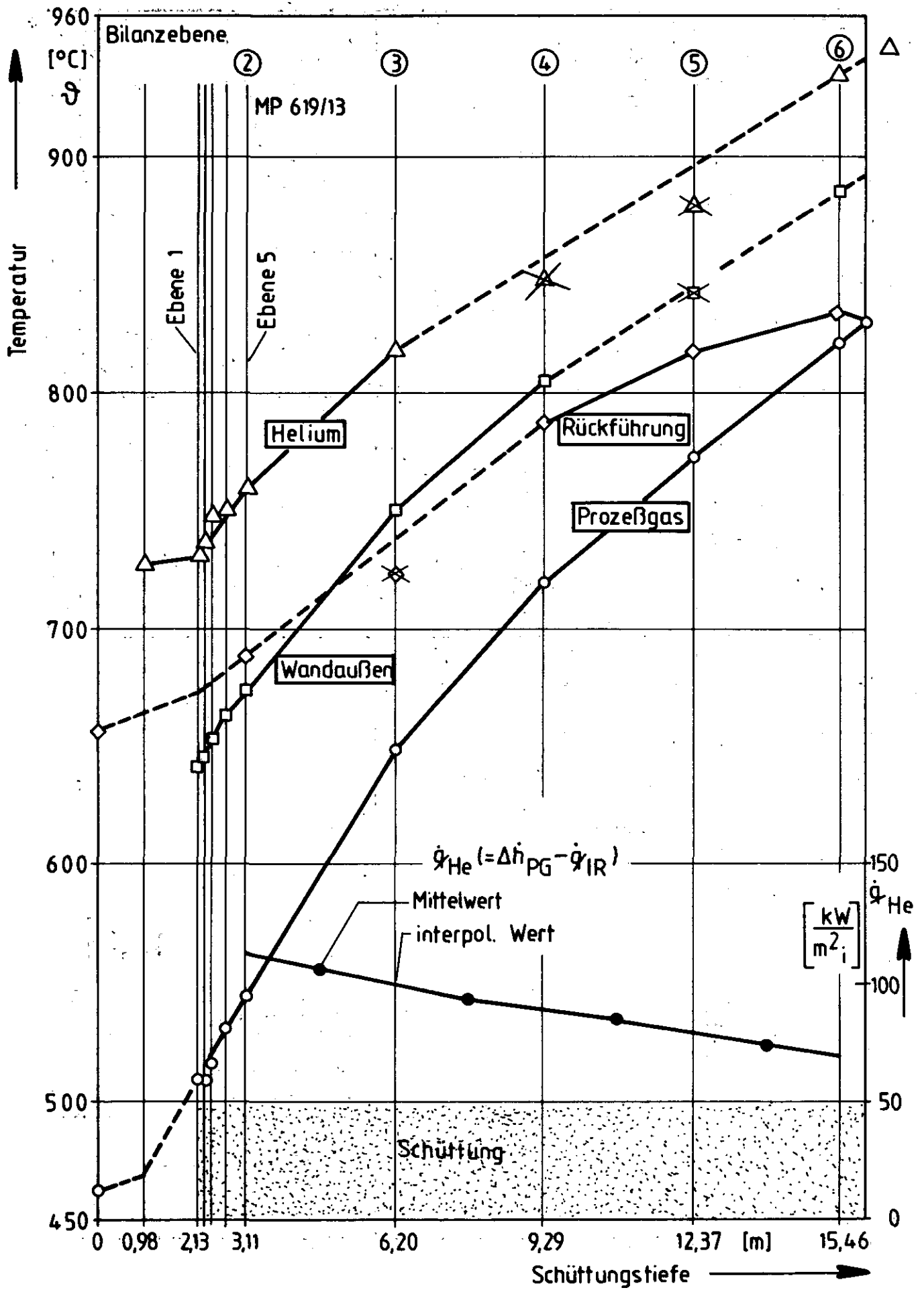
- /8/ H. Hofmann  
Kinetics of catalytic gas-solid reactions  
Chem. React. Eng., Proc. Eur. Symp., 5th, A2 (1972) 1-15
- /9/ S.S. Grover  
Optimize Hydrogen Production by Model  
Hydrocarbon Processing 49 (1970) 109 ff.
- /10/ H. Barthels  
Der Druckverlust in Schüttungen aus zylindrischen Körpern  
Jül-1544, 1978, KFA Jülich GmbH
- /11/ A. Suzuki, K. Mukai, T. Miyasugi  
Development and Experimental Evaluation of a Helium-heated  
Steam Reformer  
Joint AIChE-IMI Energy Meeting, Acapulco 1980
- /12/ H. Fedders, K. Rädle  
Das instationäre Verhalten des konvektiv beheizten Festbett-  
reaktors. Ein Vergleich von Experiment und Rechnung  
Chem.-Ing. Techn. 52 (1980) MS 830/80
- /13/ H. Fedders, E. Riensche  
EVA I-Ergebnisse zum Wärmeübergang Spaltrohrwand -  
Katalysatorschüttung  
Jül-Spez-112, 1981, KFA Jülich GmbH

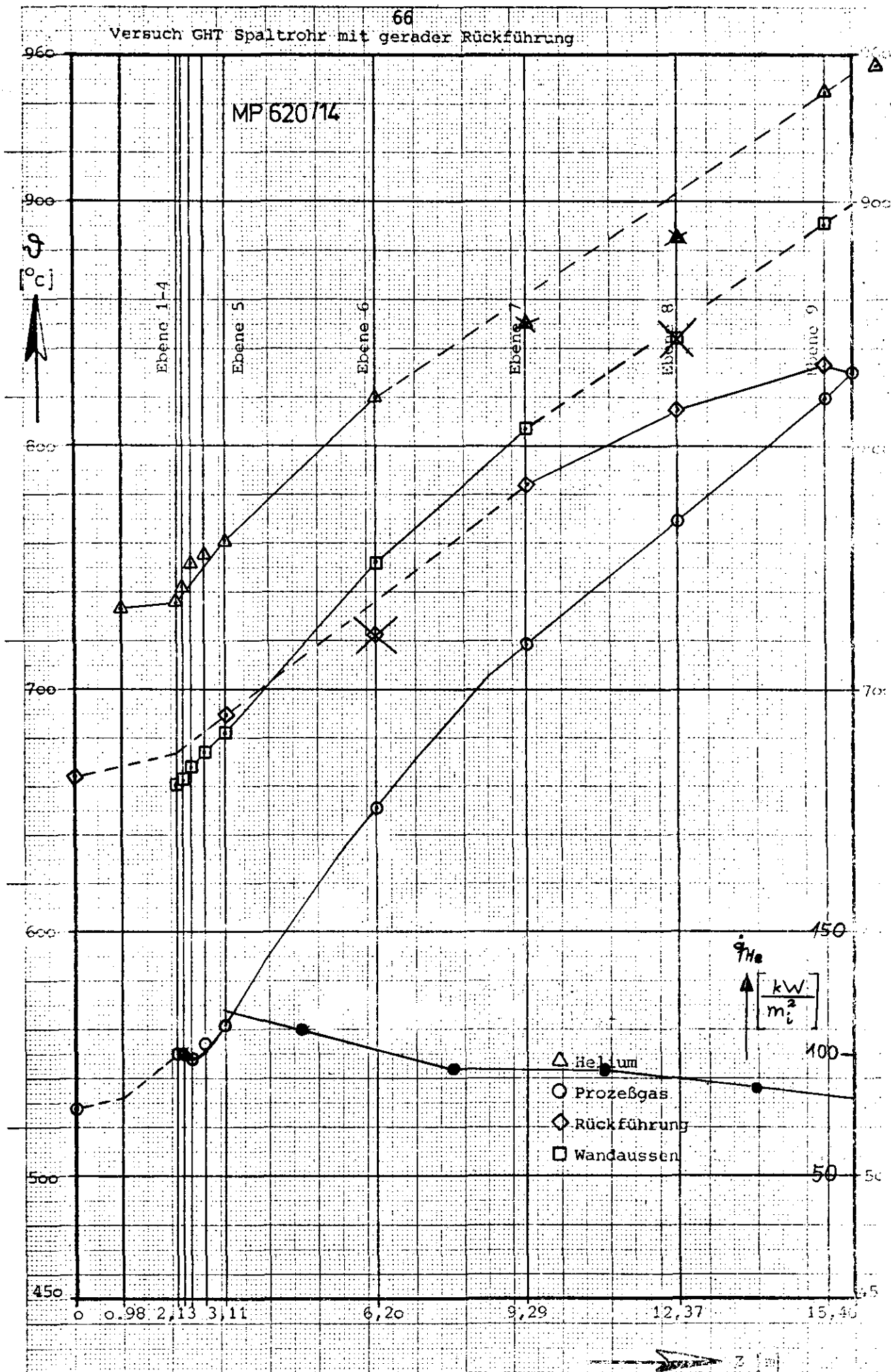
Wir danken der gesamten "EVA-Mannschaft" für die gewissenhafte Vorbereitung und Durchführung der Experimente, Herrn R. Menzer für die Durchführung der Gasanalysen, Herrn A. Bauer für die reibungslose Datenerfassung und Herrn E. Hermsen für seine Mitwirkung bei der Aufbereitung des Datenmaterials.



## Anhang

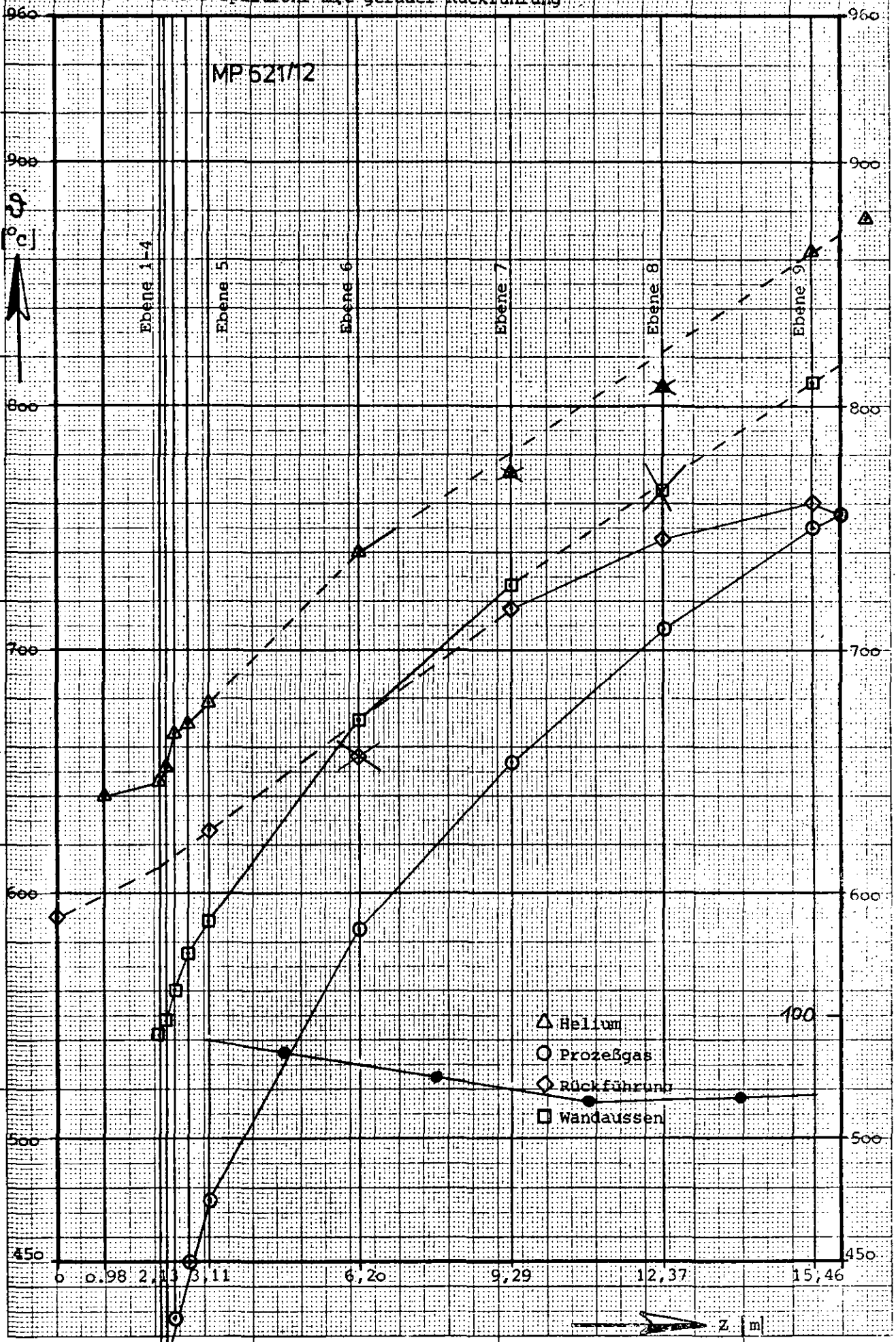
### Temperatur- und Wärmestromdichteprofile





Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP 521/2

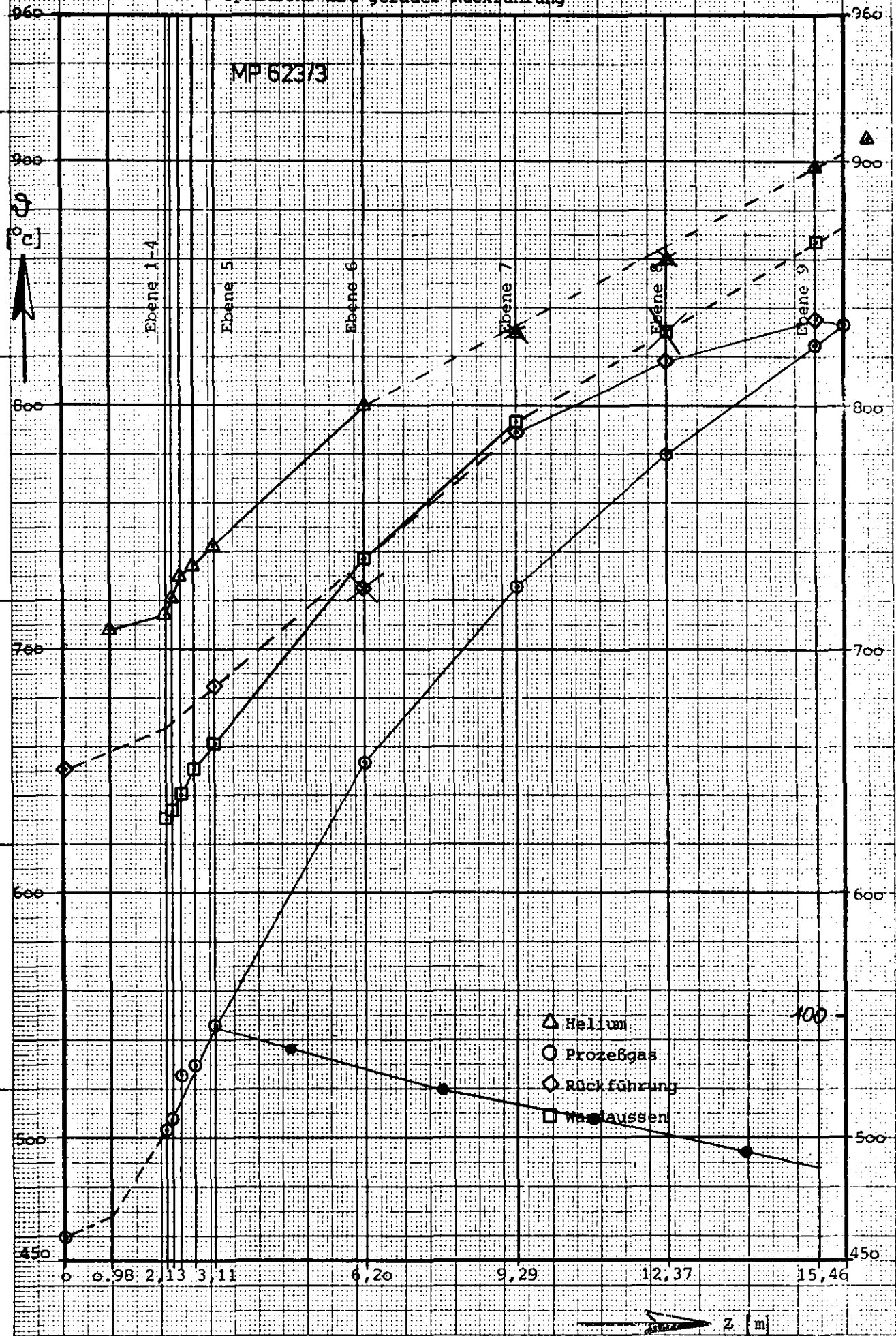


- $\Delta$  Helium
- $\circ$  Prozeßgas
- $\diamond$  Rückführung
- $\square$  Wand aussen



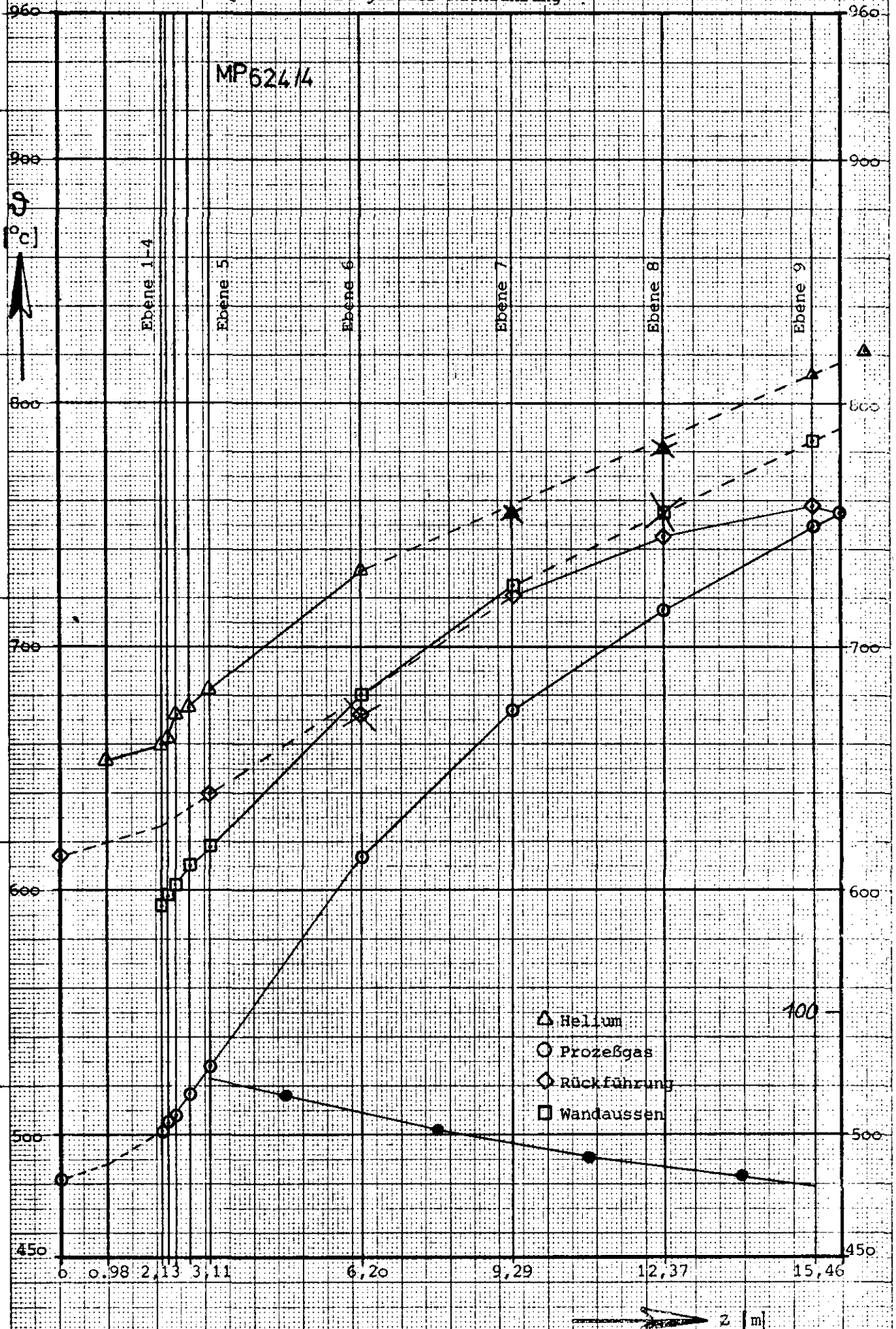
Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP 623/3



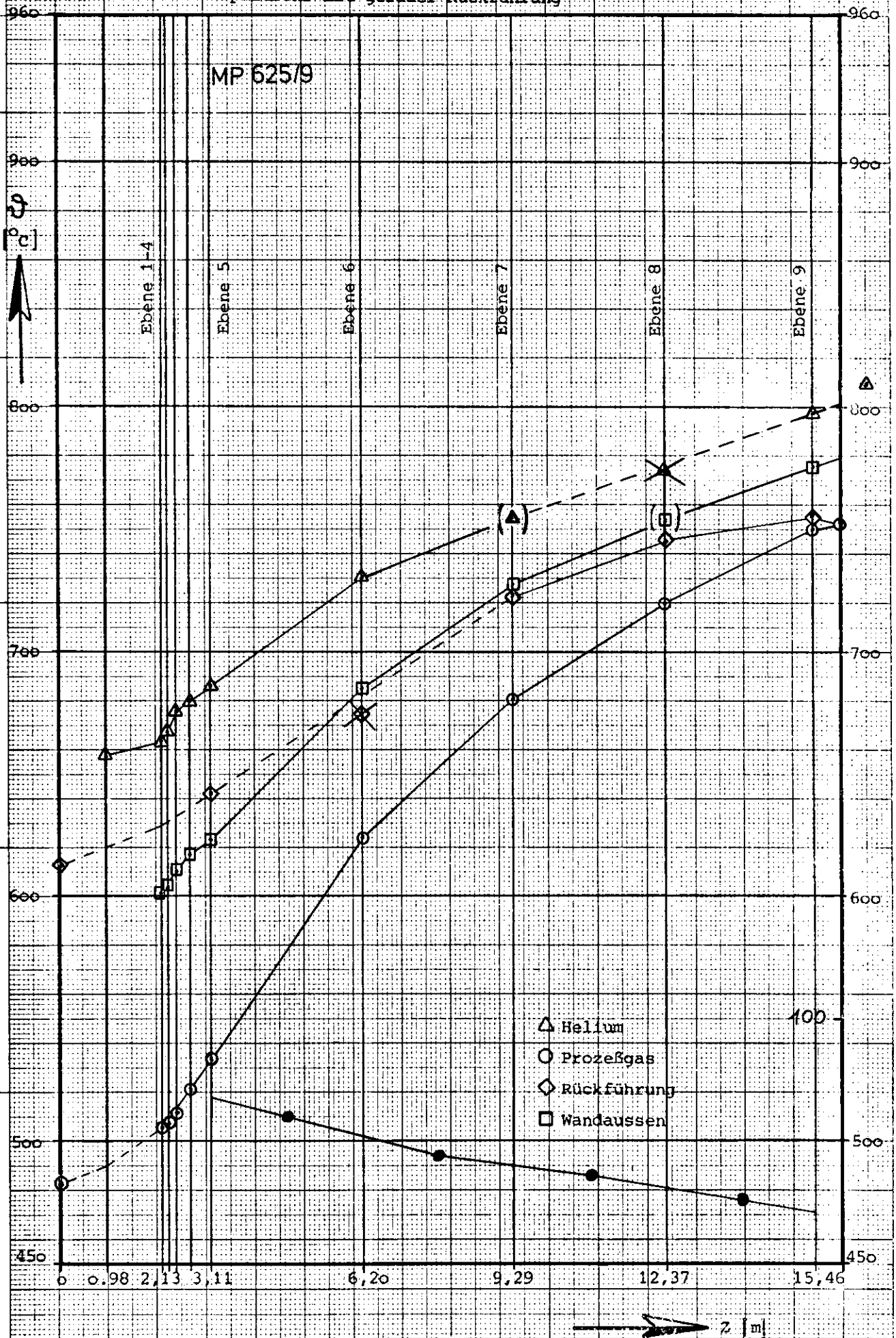
Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP624/4



70  
Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP 625/9

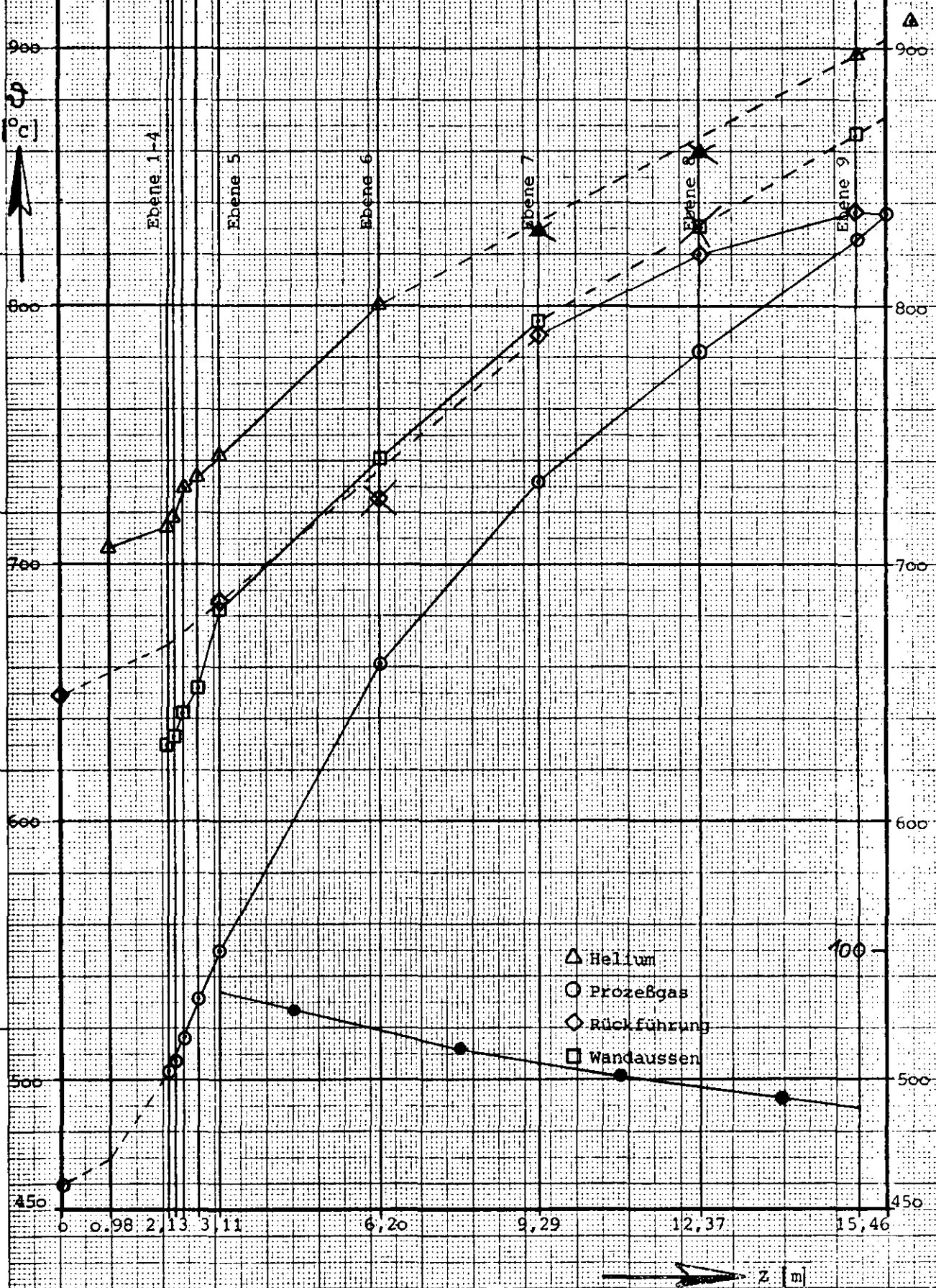


- $\Delta$  Helium
- $\circ$  Prozeßgas
- $\diamond$  Rückführung
- $\square$  Wandaussen

$Z$  [m]

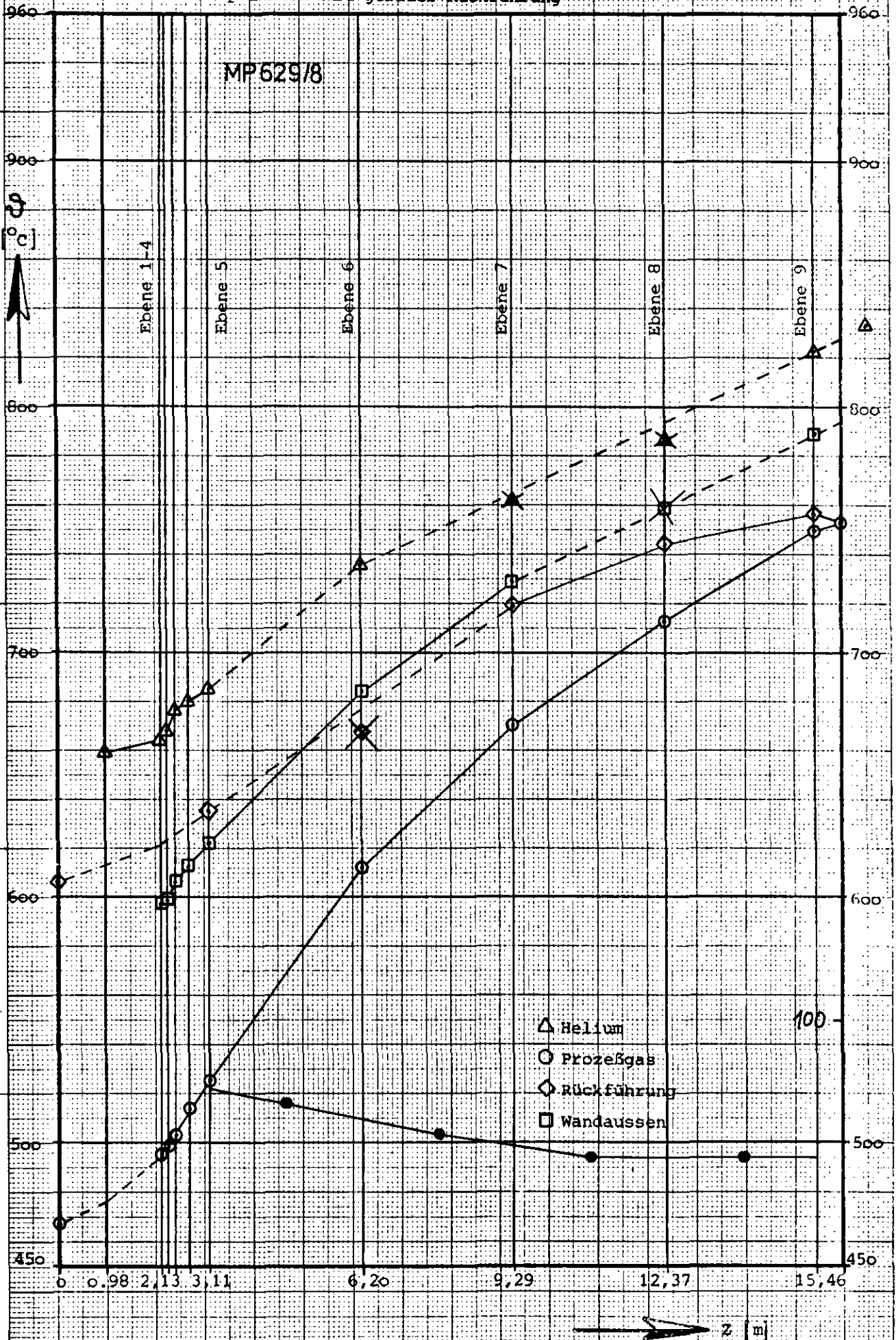


MP 526/0



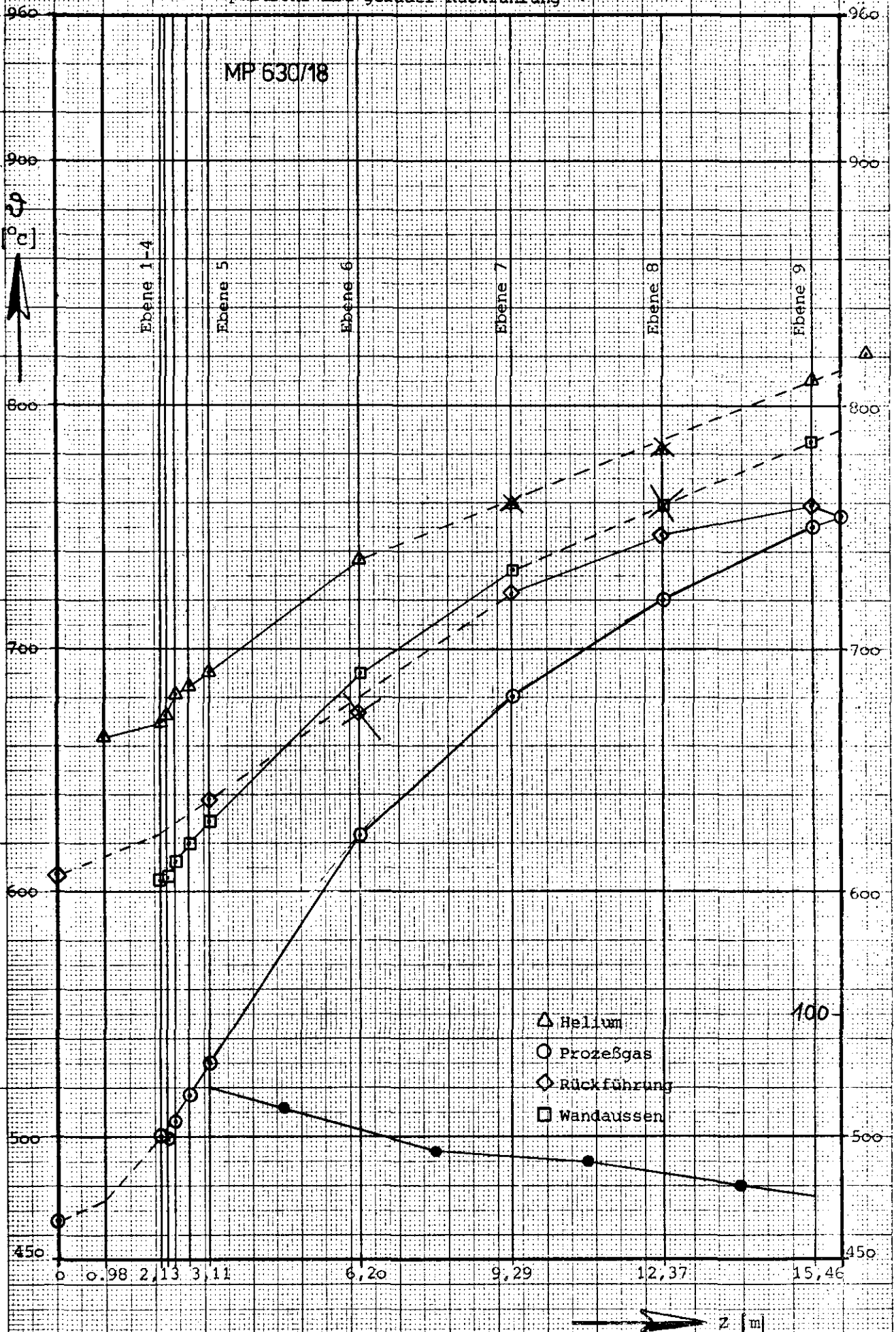


MP629/8



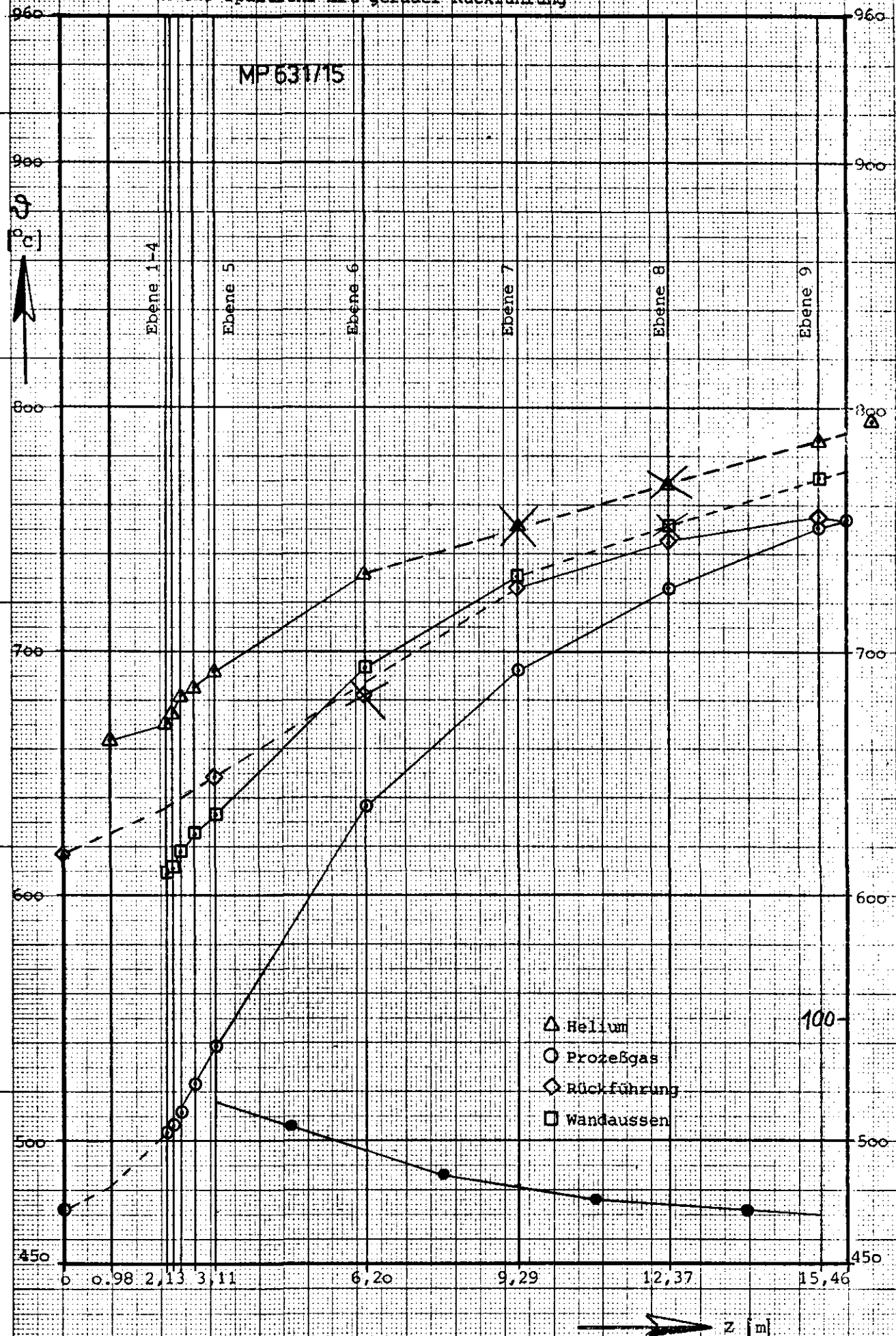
## Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP 630/18



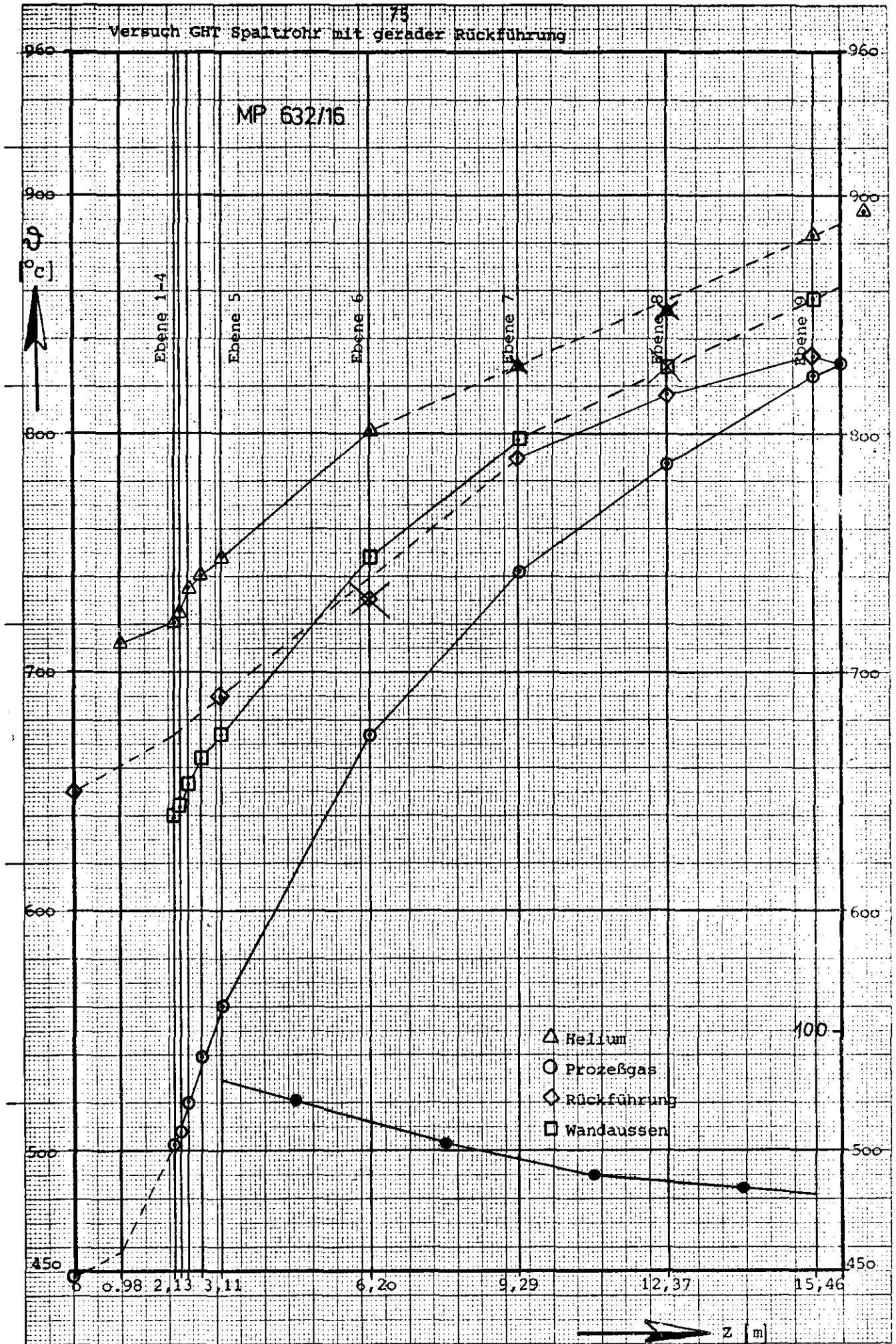
Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP 631/15



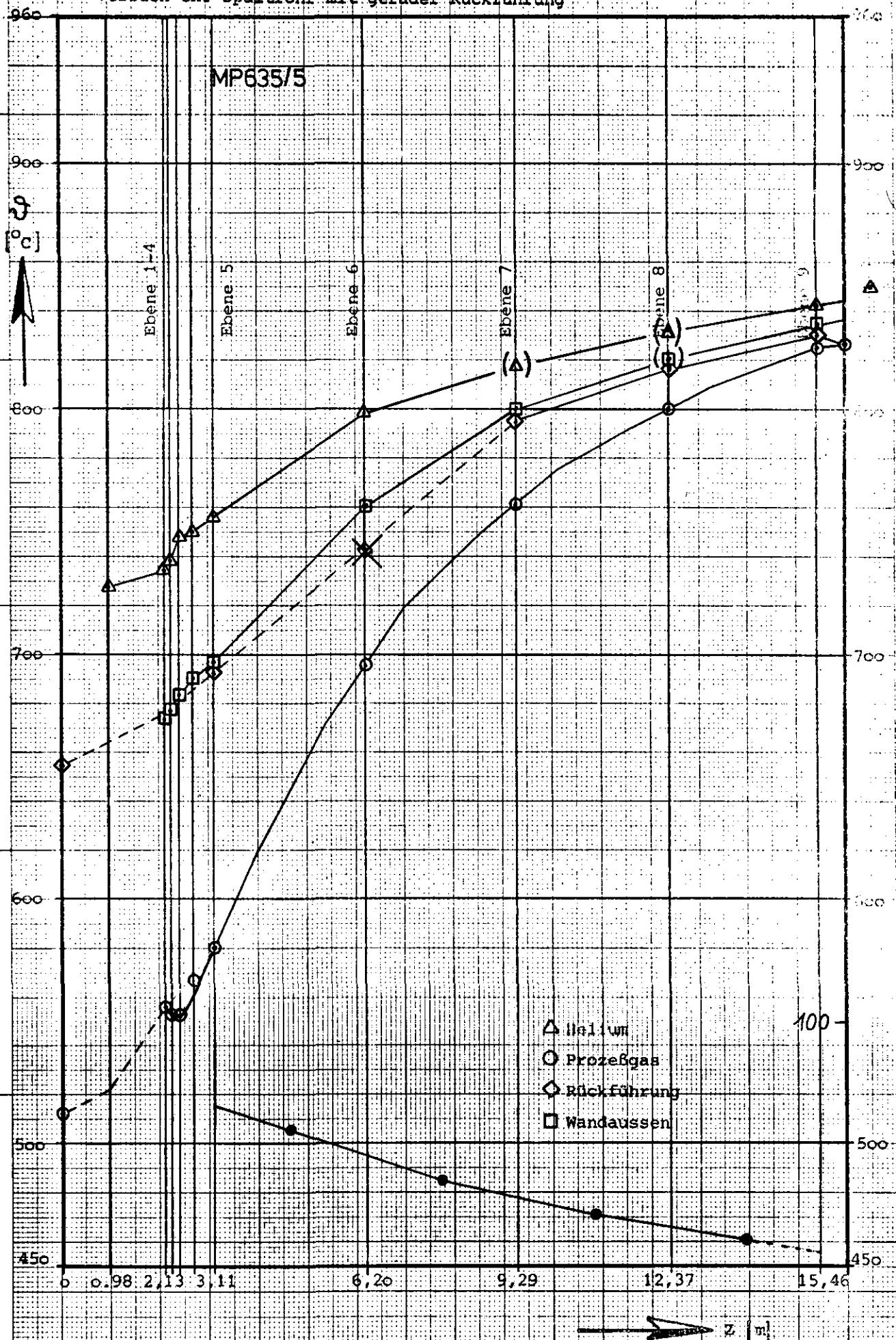
Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP 632/16



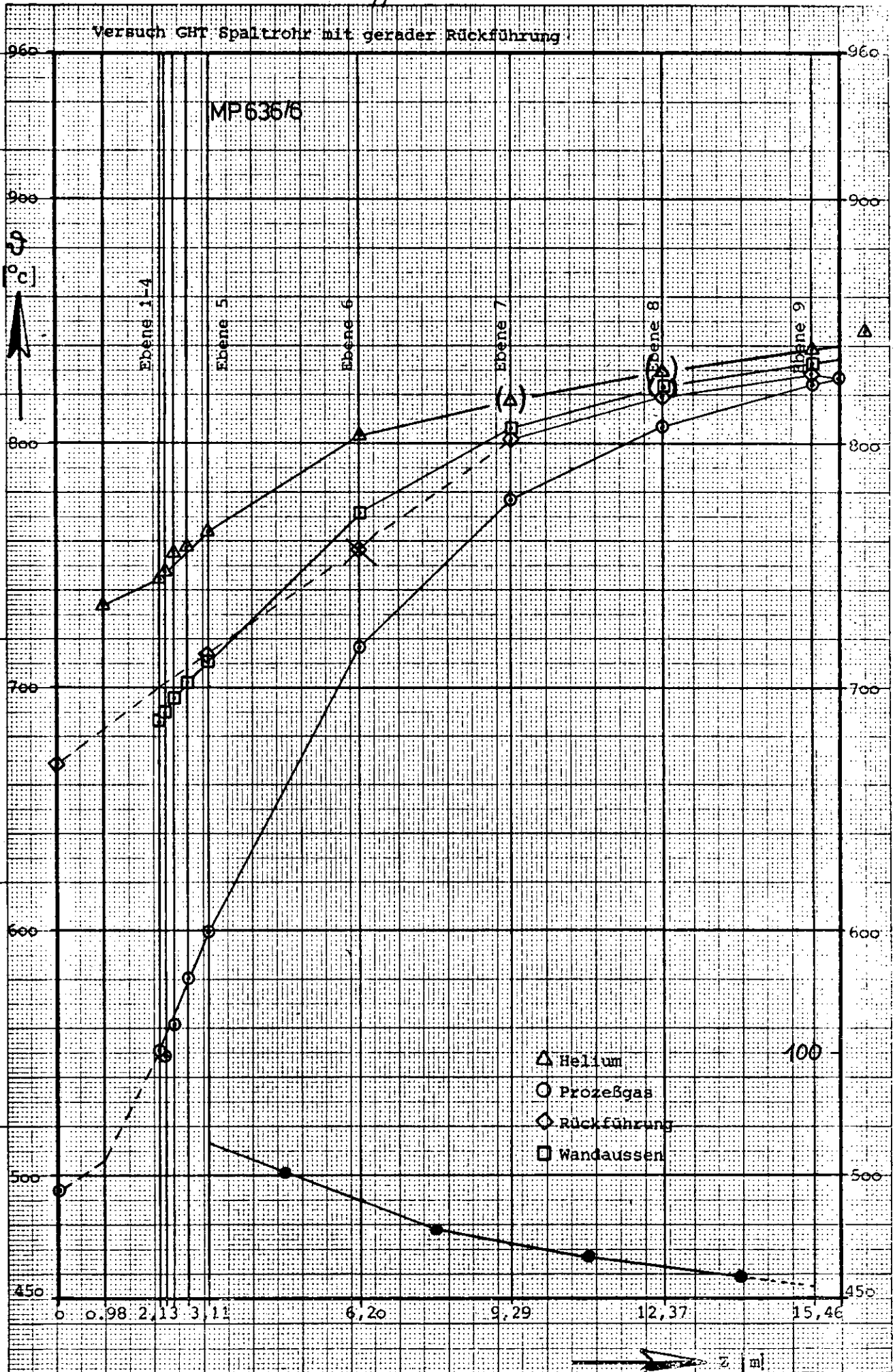
## Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP635/5



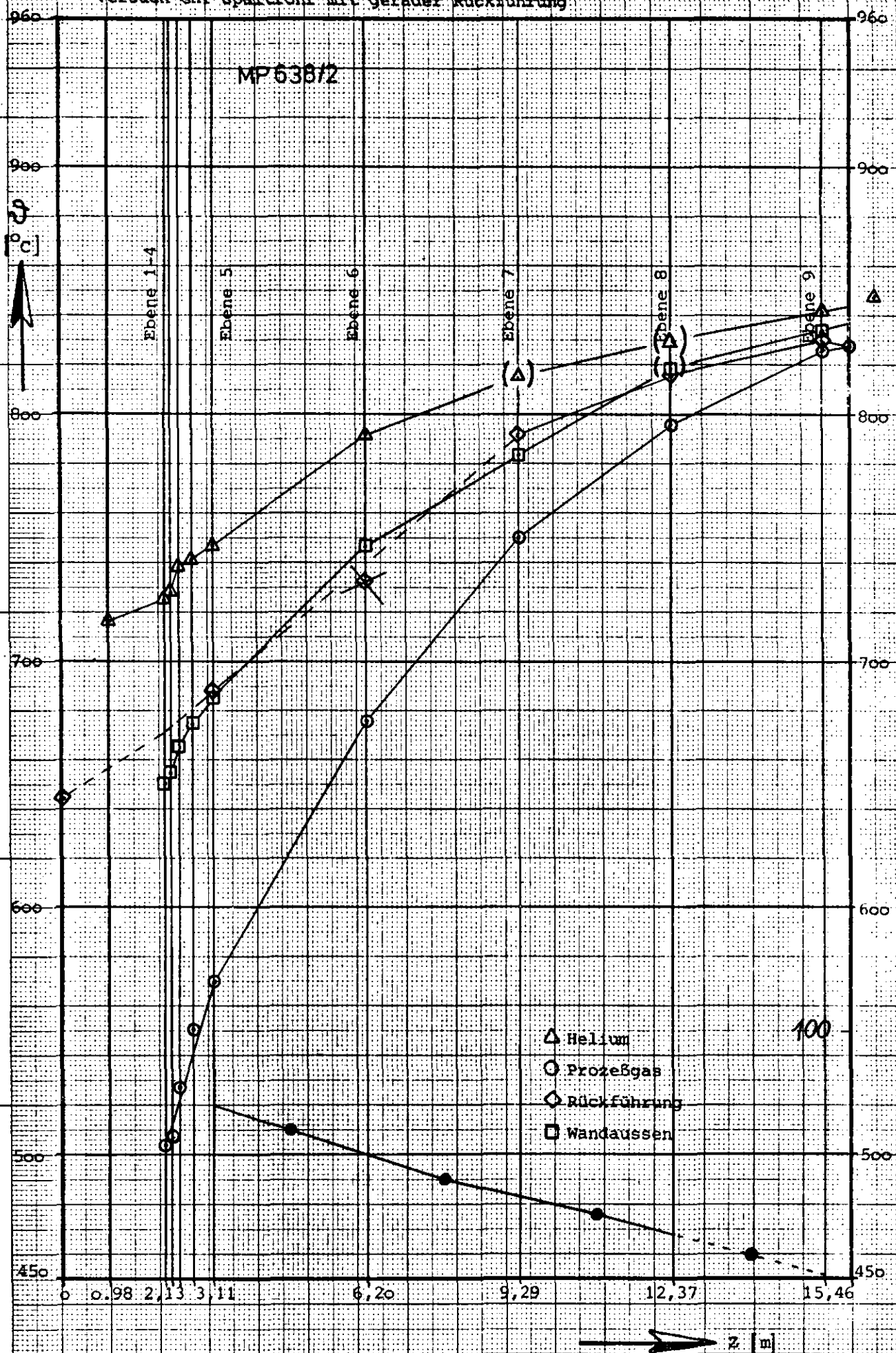


## Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung



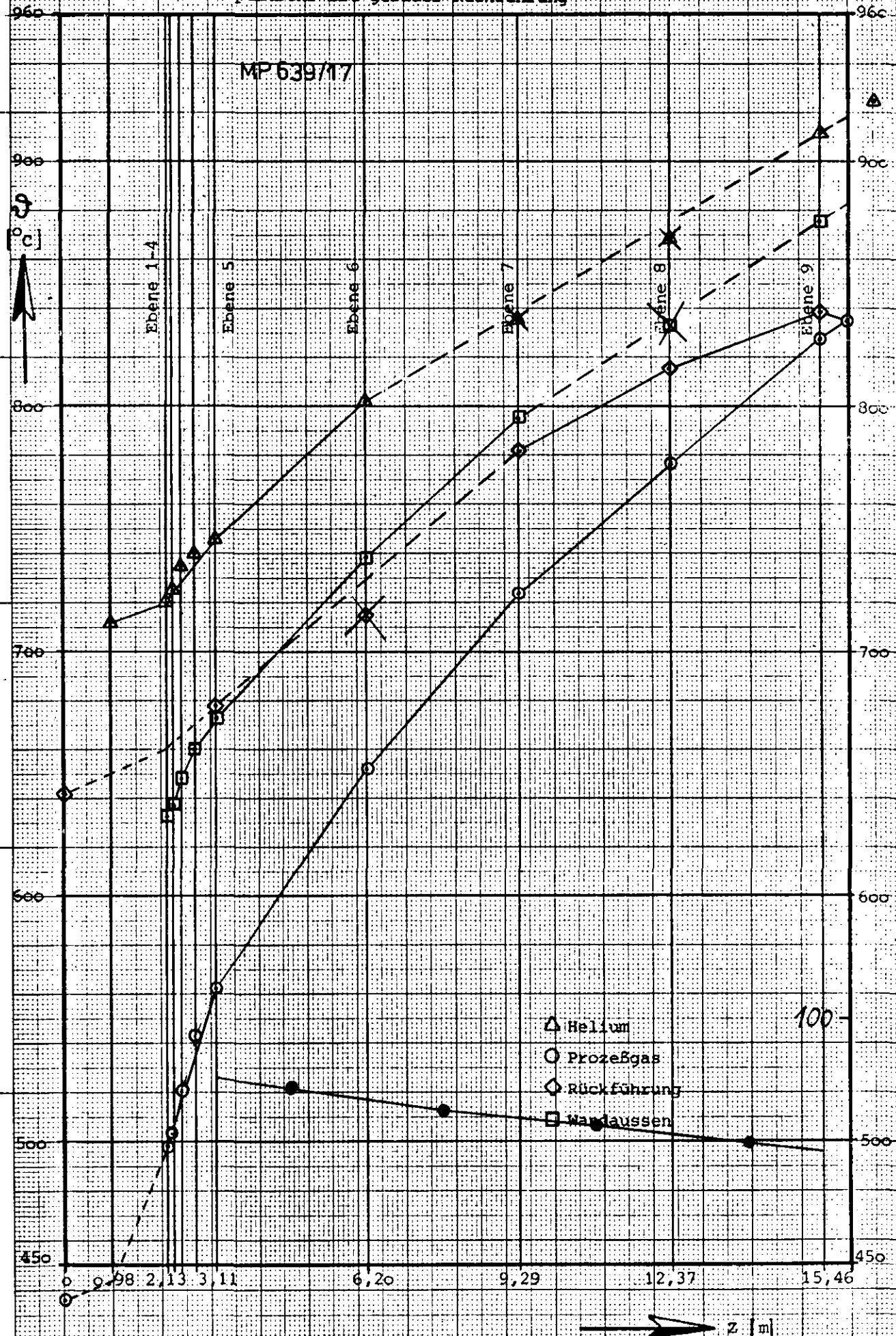
78  
Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP 638/2



Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

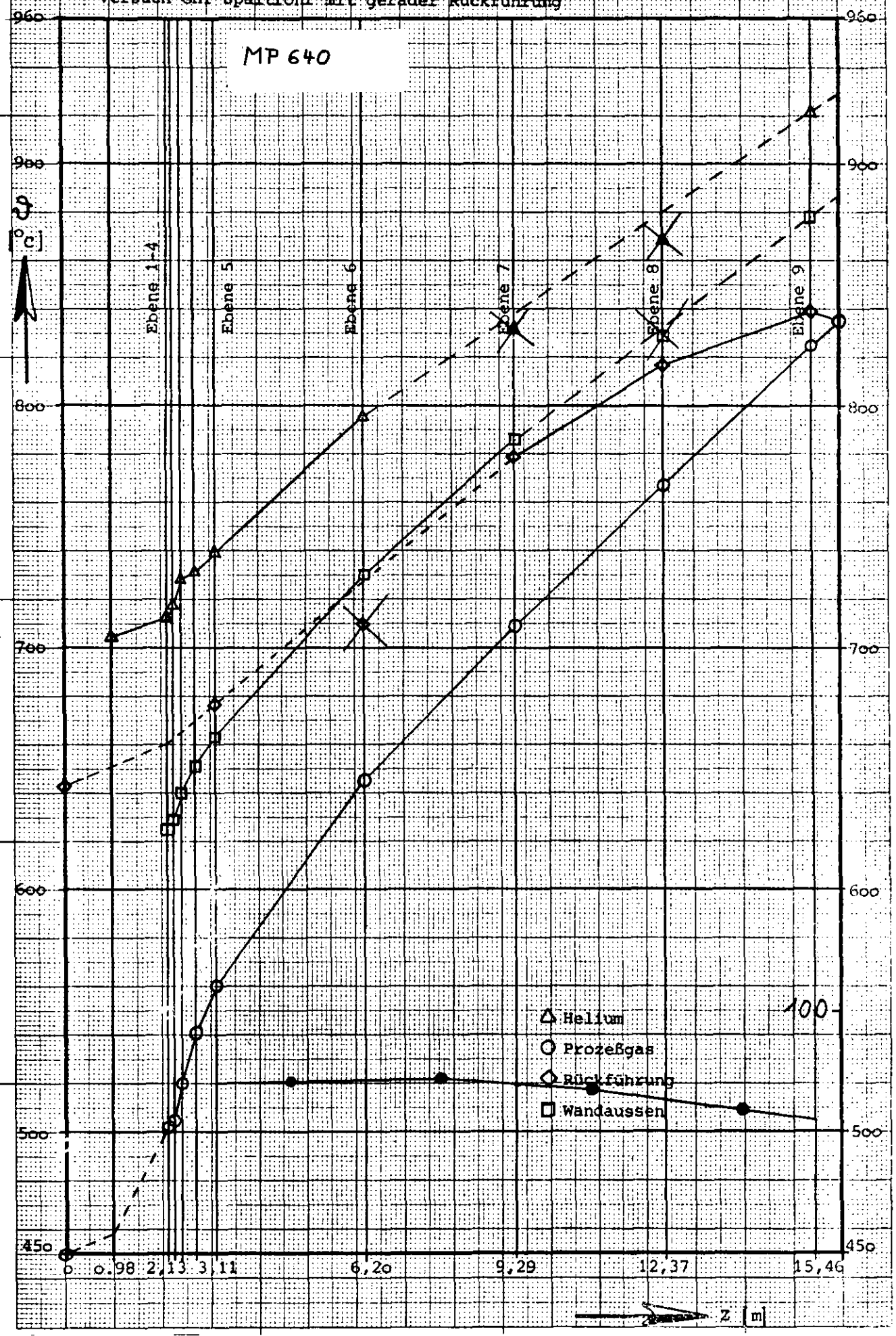
MP 639/17

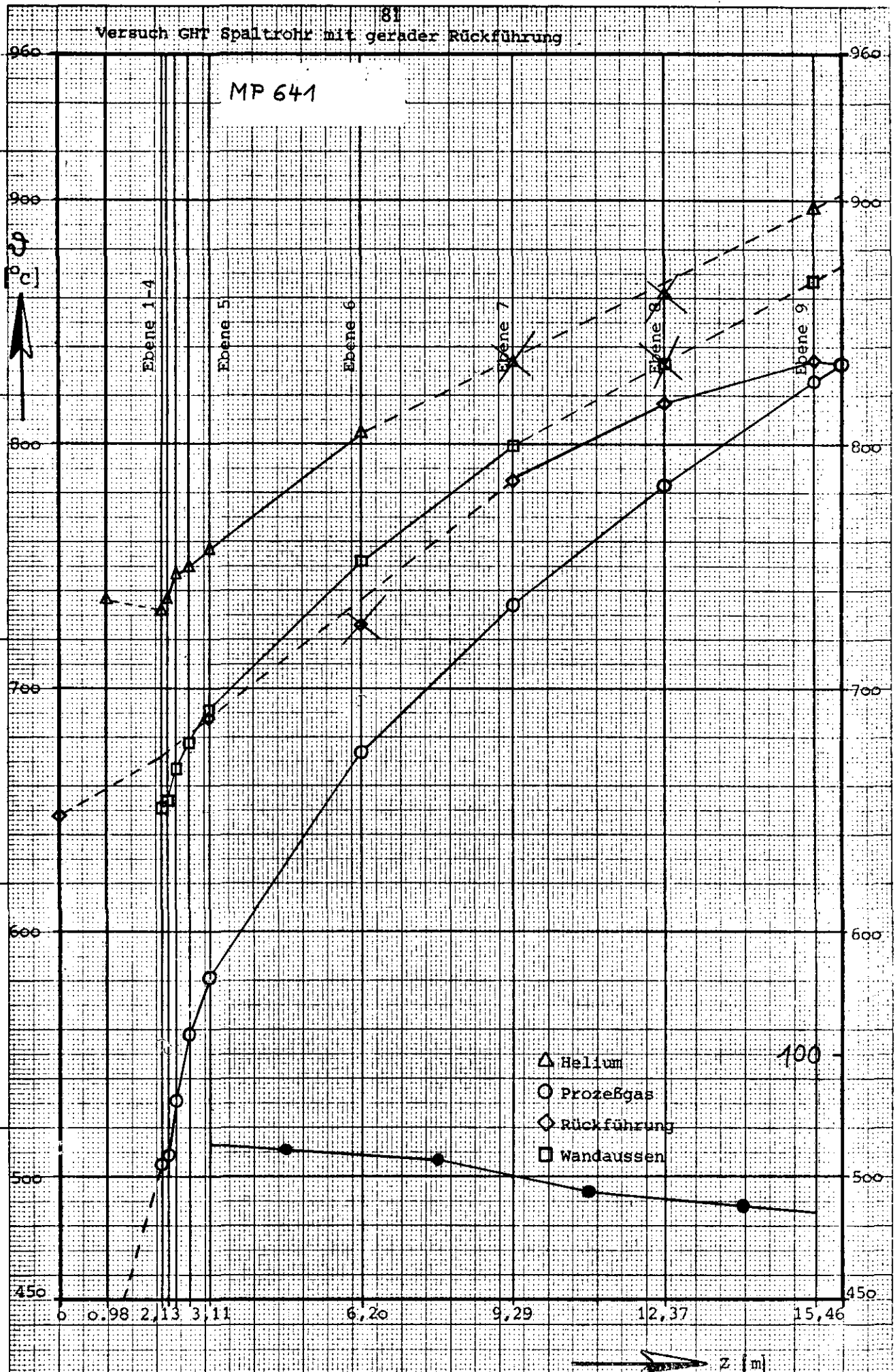




Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

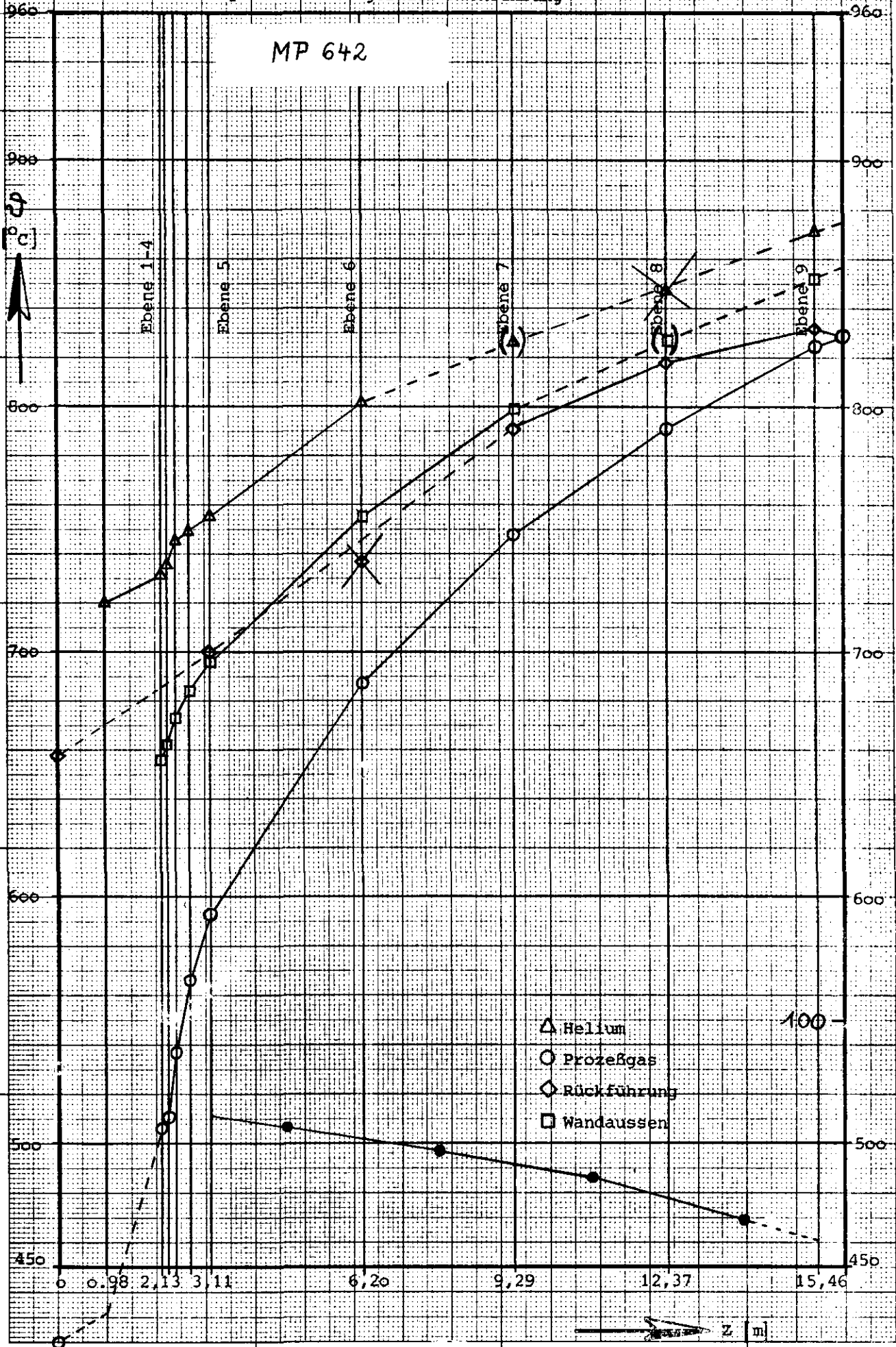
MP 640





Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP 642



- $\Delta$  Helium
- $\circ$  Prozessgas
- $\diamond$  Rückführung
- $\square$  Wandaussen

Versuch GHT Spaltrohr mit gerader Rückführung

MP 643

